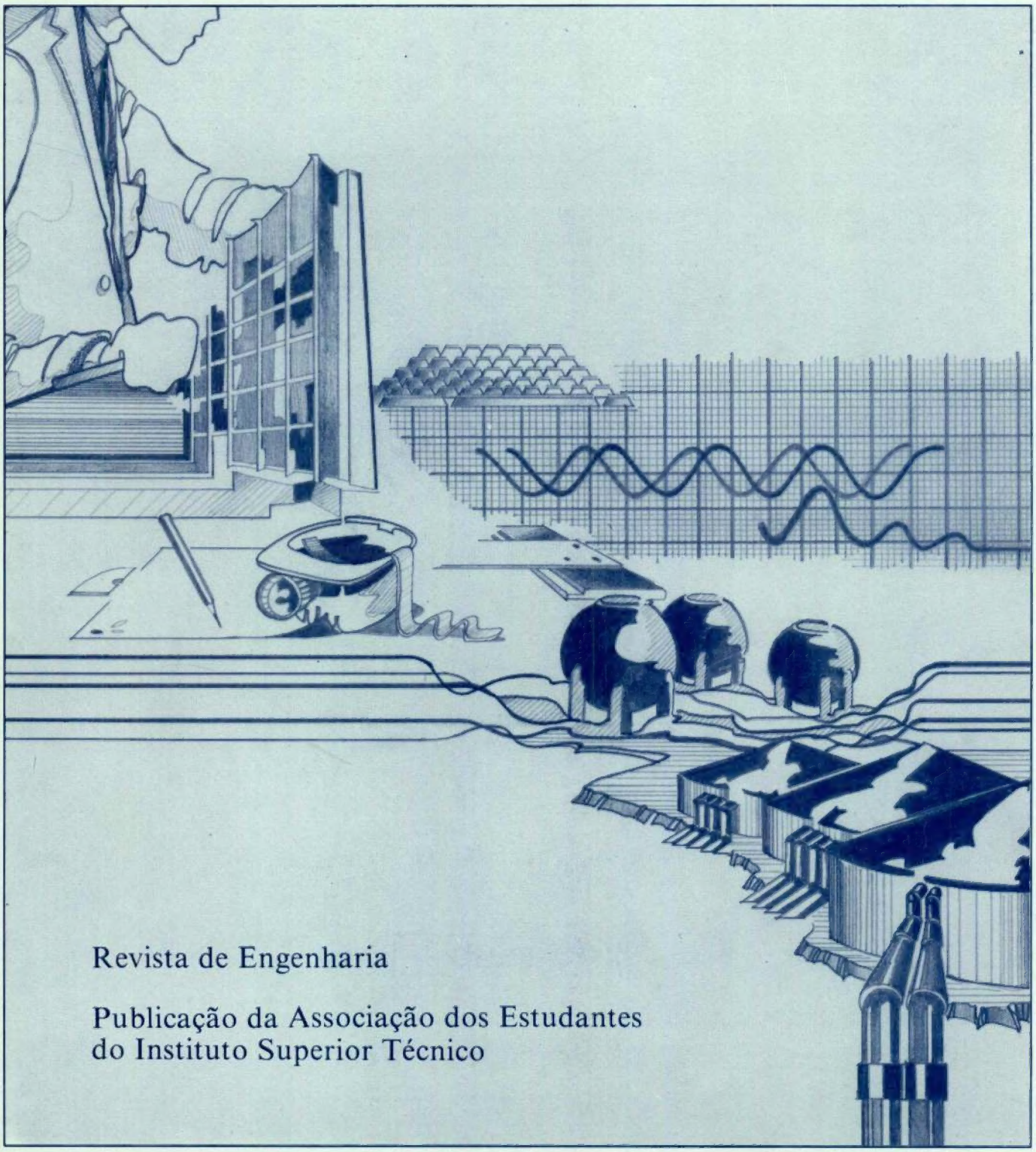
N.º duplo 3/4 • 85 — Esc. 300$00
OUTUBRO 1986

# técnica



Revista de Engenharia

Publicação da Associação dos Estudantes
do Instituto Superior Técnico

ISSN 0040-1714

# técnica
# revista de engenharia • aeist

**PROPRIEDADE**
DA ASSOCIAÇÃO DOS ESTUDANTES DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

**DIRECTOR**
M. DE ABREU FARO

**COORDENADOR EDITORIAL**
J. ANTUNES BARATA

**DIRECÇÃO E ADMINISTRAÇÃO**
AEIST • Av. Rovisco Pais
1000 LISBOA • Tels. 88 93 23 / 88 10 18

**PUBLICIDADE**
TÉCNICA • AEIST • Av. Rovisco Pais - 1000 LISBOA - Tels. 88 10 18 / 89 75 15

**COMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO**
CABOGRÁFICA, LDA.
Rua das Biscoiteiras, Lote 18 (Traseiras) — 2795 LINDA-A-VELHA

PUBLICAÇÃO TRIMESTRAL • 5000 EXEMPLARES

ASSINATURAS (4 números)
PORTUGAL 500$00 • ESTRANGEIRO 12 US$

**técnica 3/4 • 85 • OUTUBRO 1986**

# técnica 3/4 · 85


2 EDITORIAL: UM AGRADECIMENTO. A NOVA DIMENSÃO DA "TÉCNICA"

**ARTIGOS CONVIDADOS**

3 DINÂMICA DOS SISTEMAS DE EXTRACÇÃO DE ENERGIA DAS ONDAS
**António F. O. Falcão**

18 A VIDA COM OXIGÉNIO — NOVAS OPORTUNIDADES E RISCOS
**J. J. R. Fraústo da Silva**

42 A ESTABILIDADE ESTRUTURAL E O COMPORTAMENTO PÓS-ENCURVADURA
**A. J. Reis**

**ARTIGOS**

53 CLASSIFICAÇÃO DE MÉTODOS SEPARATIVOS EM QUÍMICA
**Armando J. L. Pombeiro**

66 PLANEAMENTO ECONÓMICO EM PORTUGAL
**Marco António Monteiro d'Oliveira**

79 NOTA SOBRE PLANEAMENTO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
**Fernando Freitas**

85 A CURVA LIMITE DE ESTAMPAGEM NA ANÁLISE DE UMA ESTAMPAGEM RECTANGULAR EM AÇO INOXIDÁVEL
**Rui M. S. O. Baptista, Jorge M. C. Rodrigues** e **Manuel J. M. Barata Marques**

**NOTAS CIENTIFICAS**

94 THERMAL NOISE IN SINGLE INJECTION SOLID STATE CYLINDRICAL DIODE WITH THERMAL FREE CARRIERS
**S. A. Husain, Y. K. Sharma** e **N. K. Sharma**

97 TRANSITIONS BETWEEN EQUILIBRIUM CONFIGURATIONS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM
**Paulo Carreira** e **M. Amaral Fortes**

109 ANÁLISE DOS MÉTODOS DE CÁLCULO DE CARGAS TÉRMICAS ATRAVÉS DE ESTRUTURAS
**L. F. Roriz**

113 QUASI-TEM APPROXIMATION FOR THE CURRENT IN A HORIZONTAL WIRE ABOVE GROUND
**Michel P. Carpentier**

116 A TEMPERATURA COMO UM CONCEITO DERIVADO DA ENERGIA E DA ENTROPIA. TEMPERATURA KELVIN
**Rodrigo de Abreu**

120 ON THE VARIANCE OF THE OUTPUT SIGNALS FROM SPECTRAL ANALYZERS
**F. E. Rebelo Simões**

124 **NORMAS PARA ADMISSÃO DE TRABALHOS E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES**

# Editorial:
# Um agradecimento.
# A nova dimensão da "TÉCNICA".

Um dos problemas fundamentais equacionados pela Revista 'TÉCNICA" é aquele que se liga à sua expansão, nomeadamente, no que respeita à população discente. Também, no meio exterior à escola, há que atingir novas áreas.

A resolução deste problema condiciona a resolução do problema dos meios materiais uma vez que só pela sua expansão e conteúdo a "TÉCNICA" ganha a legitimidade a determinadas ajudas financeiras.

Em síntese, este o pensamento da revista.

Devidamente apoiada pela Direcção da Associação de Estudantes, desenvolveram-se acções e, sem prejuízo do que nesta matéria ocorra no futuro, é nosso dever salientar a elevação e abertura com que o Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico viabilizou e viabilizará a continuidade da revista a nível de pelo menos quatro números anuais, facto que muito se agradece.

Nesta atitude, esta "TÉCNICA" marca-se por ser a primeira que garante, desde já, a cobertura de 2500 alunos.

Esta expansão teve, no entanto, um preço: uma determinada quebra de ritmo que nos promos recuperar.

Uma vez que esta "TÉCNICA" vai ser lida por muitos que até hoje não tinham tido qualquer contacto com a revista, julgamos de interesse repetir parte do EDITORIAL do último número, onde damos conta dos principais problemas enfrentados e, bem assim, da política que a "TÉCNICA" delineou para um futuro próximo.

Assim, no que respeita à política editorial tudo aconselha a:

— Manter dois ARTIGOS CONVIDADOS por número.
  Nessa área temos recebido pronta e excelente colaboração.
— Reservar na Secção de ARTIGOS uma parte importante, pretenderíamos quase total, para os artigos de síntese que, em linguagem rigorosa mas acessível, facultem aos estudantes as últimas novidades da Ciência e da Técnica, seu interesse actual e futuro.

Cria-se, assim, um espaço novo que terá significativa projecção entre estudantes e até de outros que, embora especilistas, o não são nas diversas áreas contempladas.

— Manter e incentivar as NOTAS CIENTÍFICAS.
  Trata-se de um espaço eminentemente científico vocacionado para apresentar resultados de investigação ou experiência colhida na realização de trabalhos técnico-científicos.
  Aqui a colaboração tem rareado.

RESUMINDO

— Com os "ARTIGOS CONVIDADOS" a "TÉCNICA" reserva-se o direito de estimular o que pretende publicar;
— Com os "ARTIGOS" espera uma larga comparticipação entre professores e alunos e de que por acções concertadas se construam originais de interesse;
— Com as "NOTAS CIENTÍFICAS" a "TÉCNICA" oferece um espaço de publicação à actividade de Investigação e Desenvolvimento do I.S.T. e não só. Com esperança, continua-se aguardando original neste domínio.

Para finalizar, uma última nota. É fundamental que se cumpram as normas de publicação que passarão a constar de cada número da "TÉCNICA".

*M. de Abreu Faro*
*Setembro, 1986*

# DINÂMICA DOS SISTEMAS DE EXTRACÇÃO DE ENERGIA DAS ONDAS

**ANTÓNIO F. O. FALCÃO***

*RESUMO*

*O presente artigo constitui uma introdução ao estudo do comportamento dinâmico dos sistemas de extracção de energia das ondas marítimas, com base na teoria hidrodinâmica linear das ondas de superfície. Após breves considerações sobre as características gerais das ondas regulares e irregulares, estudam-se em secções separadas os dois principais tipos de sistemas: corpos oscilantes e coluna de água oscilante, limitando-se o estudo dos primeiros a um grau de liberdade. Em ambos os casos, a análise aborda primeiramente sistemas lineares em ondas regulares e é depois generalizada a sistemas não lineares em ondas irregulares, dedicando-se especial atenção ao estudo das condições de optimização e ao chamado controle de fase.*

*ABSTRACT*

*The paper presents an introduction to the dynamics of systems for ocean wave-energy absorption, based on linear hydrodynamic theory of surface waves. Following a brief survey on regular and irregular waves, the two main types of wave-energy-absorbing systems are dealt with separately: oscillating bodies (restricted here to one degree of freedom) and oscillating water column. In both cases, the analysis starts with linear systems in regular waves, and is then extended to nonlinear systems in irregular waves, emphasizing the conditions for maximum energy extraction including phase control.*

## 1. INTRODUÇÃO

Já decorreram cerca de dez anos desde que, em grande parte como consequência da crise do petróleo, o aproveitamento da energia das ondas do oceano começou a interessar a opinião pública e em particular os meios científicos e de engenharia. Por volta de meados da década de setenta ou nos anos seguintes, surgiram em alguns países programas estruturados a nível governamental para estudar a viabilidade da utilização daquela forma de energia e fomentar o seu desenvolvimento. Foi o que se passou no Reino Unido, Japão e Noruega, e em menor grau e mais tarde em Portugal.

Como seria de esperar, após uma dezena de anos de estudos, a situação aparece mais clarificada. Da considerável variedade de dispositivos que foram objecto de investigação — por vezes envolvendo financiamentos avultados — poucos sobreviveram nas primeiras linhas da competição. Muitos foram afectados, quer por os estudos teóricos e experimentais

* Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
Responsável do Núcleo de Energia dos Oceanos do Departamento de Energias Renováveis do LNETI. O presente artigo insere-se nas actividades do Centro de Termodinâmica Aplicada e Mecânica dos Fluidos da Universidade Técnica de Lisboa (INIC).

**Original recebido para publicação em 8-5-85.**

revelarem incapacidade para extraírem eficientemente energia das ondas, quer por razões de ordem técnico-económica decorrentes dos custos de construção e exploração que deixavam prever preços unitários pouco competitivos para a energia produzida. Na situação actual, parece serem os sistemas de coluna de água oscilante equipados com turbina de ar os que ocupam os lugares dianteiros na competição, tendo em alguns países atingido o estado de construção de protótipos, como sucede no Japão e Noruega.

Dez anos de actividade neste campo, em que estiveram envolvidas numerosas equipas de investigadores de diversos países, permitiram estabelecer bases técnico-científicas mais sólidas para o apoio do projecto de sistemas de extracção de energia. Isto sucedeu na área dos equipamentos mecânicos (turbinas de tipo especial) e eléctricos. Mas foi particularmente importante o desenvolvimento dos conhecimentos, por via teórica e experimental, da interacção hidrodinâmica entre as ondas e os dispositivos de extracção de energia com vista ao dimensionamento e optimização de tais sistemas.

Não é nosso objectivo apresentar aqui um panorama completo da situação actual e das perspectivas futuras do aproveitamento da energia das ondas, nos seus diversos aspectos, que envolvem a caracterização do recurso energético, interacção entre as ondas e a estrutura, equipamentos electromecânicos e ainda questões de natureza económica. Informações gerais sobre estes assuntos podem ser encontrados em publicações resultantes de reuniões internacionais [1 a 4] ou ainda em monografias [5, 6].

No presente artigo pretendemos apresentar as bases teóricas do comportamento hidrodinâmico dos sistemas de extracção de energia e o seu relacionamento com as características dos equipamentos mecânicos de conversão de energia. O objectivo é permitir ao leitor compreender os princípios de funcionamento de tais sistemas e os desenvolvimentos mais recentes entre os quais sobressai o chamado controle de fase. A fim de não sobrecarregar a exposição teórica num artigo introdutório desta natureza e de tornar claro o sentido físico das expressões matemáticas, apenas iremos considerar sistemas relativamente simples: corpos oscilantes com um grau de liberdade e sistemas de coluna de água oscilante.

O estudo das ondas marítimas ou ondas de superfície constitui um dos capítulos clássicos da Hidrodinâmica. Trata-se dum caso em que os métodos da Análise Matemática permitem obter resultados úteis e modelar particularmente bem um grande número de fenómenos físicos com interesse em Oceanografia e em vários ramos de Engenharia. Aqui, como na hidrodinâmica em geral, a referência clássica é o livro de H. Lamb [7]. Entre as obras mais recentes, são particularmente úteis, no contexto que nos interessa aqui, os livros de Stoker [8], Neuman [9] e Mei [10], e ainda um notável trabalho de Wehausen e Laitone [11]. A parte de hidrodinâmica teórica aplicada aos problemas de extracção de energia das ondas encontra-se coberta num artigo de revisão de Evans [12].

É habitual em Hidrodinâmica Naval introduzir hipóteses que permitem simplificar muito a resolução das equações, sem que por isso se deixe de obter resultados de grande utilidade. Tais hipóteses conduzem à linearização das equações, com as vantagens inerentes, e na prática são indispensáveis se se pretende tratar o caso da interacção entre ondas e corpos ou estruturas. As hipóteses referidas, que iremos adoptar, são as seguintes:

— Desprezam-se os efeitos da viscosidade, o que permite considerar o movimento do fluido como irrotacional e escrever as equações diferenciais do movimento em termos dum potencial de velocidade.

— Admite-se que as ondas são de pequena amplitude em relação ao comprimento de onda significativo, de modo a permitir aplicar as condições de fronteira sobre a superfície livre da água em repouso e não (como em rigor deveria ser) sobre a superfície livre instantânea.

— Quando estão presentes corpos oscilantes (flutuantes ou submersos), admite-se que a amplitude das suas oscilações é de ordem de grandeza não superior à amplitude das ondas. Sendo assim, é permitido aplicar as condições de fronteira sobre a superfície do corpo na sua posição média.

## 2. ONDAS REGULARES

Para águas de profundidade infinita ou constante, a solução mais simples das equações representa uma onda sinusoidal ou regular. Designaremos por $T$ o seu período, $f=1/T$ a frequência, $\omega=2\pi/T=2\pi f$ a frequência angular, $\lambda$ o comprimento de onda e $K=2\pi/\lambda$ o número de onda.

Seja $(x, y, z)$ um sistema de coordenadas cartesianas, em que o plano $Oxy$ coincide com a superfície livre da água em repouso e $Oz$ tem sentido positivo ascendente. A equação da elevação da superfície livre de água, $z=\eta(x, y, t)$, pode então escrever-se com a forma

$$\eta(x, y, t) = A \exp\left[i(\omega t - Kx\cos\beta - Ky\sin\beta)\right] \qquad (1)$$

para uma onda sinusoidal progressiva de amplitude $A$

(altura $2A$), cuja direcção de propagação forma um ângulo $\beta$ com o eixo $Ox$. Na equação (1) subentende-se que é tomada a parte real da expressão que figura no segundo membro, de acordo com a convenção habitual que iremos adoptar.

As condições de fronteira na superfície livre permitem estabelecer uma relação entre a frequência angular $\omega$ e o número de onda $K$ (relação de dispersão) $\omega^2 = gK \tanh Kh$, em que $h$ é a profundidade (constante) da água e $g$ a aceleração da gravidade. Facilmente se verifica que a velocidade de propagação de fase ou celeridade (velocidade de avanço das cristas da onda), $c = \lambda/T = \omega/K$, varia com a frequência da onda. No caso de águas profundas (profundidade $h$ superior a cerca de meio comprimento de onda), tem-se $\tanh Kh \simeq 1$, e resulta mais simplesmente $c = g/\omega$.

A expressão do potencial de velocidade tem a forma

$$\Phi(x, y, z, t) = \frac{gA}{\omega} \frac{\cosh [K(z+h)]}{\cosh Kh} \mathrm{i} \exp [\omega t - Kx \cos\beta - Ky \sin\beta)], \quad (2)$$

a partir da qual se pode obter a velocidade da água dada por grad $\Phi$. Para águas profundas tem-se mais simplesmente

$$\Phi(x, y, z, t) = \frac{gA}{\omega} \mathrm{e}^{Kz} \mathrm{i} \exp [\mathrm{i}(\omega t - Kx \cos\beta - Ky \sin\beta)], \quad (3)$$

o que mostra que a perturbação decresce exponencialmente com a distância à superfície.

A existência dum movimento ondulatório está associada a um excesso de energia do fluido em relação à situação de repouso. Essa energia tem uma componente potencial, devida à deformação da superfície livre, e uma componente cinética. Mais do que a energia por unidade de área de superfície horizontal, interessa-nos aqui a potência transmitida pelas ondas, ou mais precisamente a energia que atravessa um plano vertical perpendicular à direcção de propagação, por unidade de tempo (valor médio) e por unidade de comprimento de crista da onda. Esta quantidade é dada por

$$E = \frac{\rho g \omega A^2}{4mK}, \quad (4)$$

em que $\rho$ é a massa específica da água e

$$m = (1 + \frac{\omega^2 h}{g} \operatorname{cosech}^2 Kh)^{-1}, \quad (5)$$

com $m = 1$ para águas profundas.

## 3. ONDAS IRREGULARES

As ondas reais no oceano estão longe de ser regulares, não apresentando nem período nem direcção de propagação bem definidos. No entanto, utilizando métodos conhecidos da análise matemática e admitindo comportamento linear, é possível considerar as ondas irregulares como a sobreposição de ondas sinusoidais e definir espectros bidimensionais de frequência e direcção, que variam de ponto para ponto e ao longo do ano.

Assim, se for $e(\omega, \beta)\, d\omega\, d\beta$ a potência associada ao intervalo de frequência $(\omega, \omega + d\omega)$ e ao intervalo angular $(\beta, \beta + d\beta)$, a potência total para toda a gama de frequências e direcções será então

$$E = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e(\omega, \beta)\, d\omega\, d\beta. \quad (6)$$

Trata-se dum valor instantâneo num determinado ponto, ou melhor é um valor médio num intervalo de tempo grande comparado com os maiores períodos que interessa considerar no espectro (possivelmente vinte a trinta segundos) mas suficientemente pequeno para não acusar as variações do estado do mar. Do mesmo modo é possível definir um espectro para a amplitude $A$. Dado que as bóias de registo (ondógrafos) não são em geral sensíveis à direcção, utilizam-se frequentemente espectros unidimensionais, que fornecem apenas distribuições por frequências. Além dos valores instantâneos da potência (ou da amplitude) e respectivo espectro, interessa considerar valores médios, em que o intervalo de tempo pode ir de algumas horas até vários anos.

O conhecimento dos espectros de frequência e (em menor grau) de direcção é essencial no estudo da extracção da energia das ondas, pois os dispositivos de absorção têm respostas que dependem fortemente da frequência e, em geral, também da direcção da onda incidente.

A título de exemplificação, apresenta-se na figura 1 o espectro (unidimensional) da potência por unidade de comprimento em função da frequência, obtido a partir de medições em Leixões, às 9 horas de 2 de Novembro de 1981, com o auxílio dum ondógrafo situado em águas de 30 m de profundidade [13]. Os valores médios horários da potência podem variar fortemente ao longo dos dias, em particular quando ocorrem tempestades, tal como os valores médios mensais variam ao longo do ano. Estas flutuações estão ilustradas na figura 2 e no quadro 1, referentes ao mesmo local em Leixões [13].

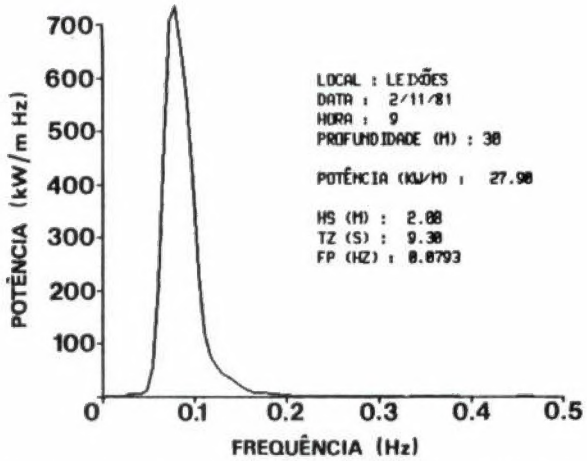



**Fig. 1** — Espectro de potência da agitação marítima em Leixões, às 9 horas de 2 de Novembro de 1981 (profundidade 30 m) [13]

QUADRO I

**Potências mínima, máxima e média, medidas nos meses de Outubro de 1981 a Setembro de 1982 em Leixões (profundidade 30 m)** [13]

| Mês | Potência (kW/m) | | |
|---|---|---|---|
| | Min | Max | Med |
| Outubro | 9,8 | 21,0 | 16,3 |
| Novembro | 1,0 | 27,9 | 9,2 |
| Dezembro | 2,2 | 696 | 69,7 |
| Janeiro | 3,1 | 354 | 55,7 |
| Fevereiro | 6,1 | 392 | 59,7 |
| Março | 19,5 | 288 | 44,4 |
| Abril | 1,3 | 77,5 | 11,2 |
| Maio | 1,8 | 52,2 | 12,2 |
| Junho | 1,2 | 53,7 | 13,3 |
| Julho | 0,6 | 60,7 | 5,4 |
| Agosto | 0,9 | 33,4 | 8,8 |
| Setembro | 1,4 | 118 | 15,5 |
| Média anual | | | 26,8 |

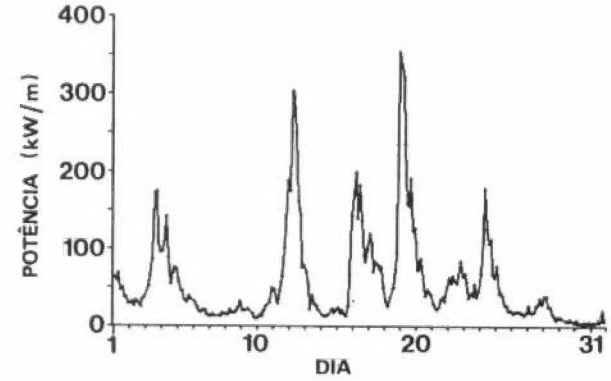



**Fig. 2** — Variação dos valores da potência da agitação marítima referentes às observações tri-horárias efectuadas em Leixões em Janeiro de 1982 (profundidade 30 m) [13]

## 4. EXTRACÇÃO DE ENERGIA POR CORPOS OSCILANTES

### 4.1. Considerações gerais

De entre os mais relevantes dispositivos que têm sido propostos e desenvolvidos para extracção da energia das ondas, uma grande parte são basicamente constituidos por um corpo ou sistema de corpos oscilantes, que podem estar submersos ou flutuantes. Os equipamentos mecânicos de conversão de energia são accionados pelas forças e momentos que estão associados aos movimentos oscilatórios e produzem trabalho útil.

Nalguns casos, trata-se dum corpo que oscila em relação à estrutura que o amarra ao fundo. É o que se passa com o cilindro submerso de Bristol, inventado pelo Dr. David Evans, e com os vários tipos de bóias desenvolvidas na Noruega e na Suécia. Noutros casos, o sistema é articulado e utilizam-se os movimentos relativos entre as partes que o compõem. É o que sucede com a jangada articulada de Sir Christopher Cockrell (que parece hoje despertar menos interesse) e o sistema britânico denominado *clam* (termo inglês para a classe dos moluscos bivalves). É oportuno mencionar aqui dois tipos de flutuadores concebidos por docentes da Universidade Técnica de Lisboa: o do Dr. Fernando Almada do ISEF (de que foi construído há alguns anos um protótipo experimental na Madeira) e o do Prof. José Rodrigues Branco do IST. As versões recentes dos conhecidos «patos» de Stephen Salter são contituidas por flutuadores com movimento de oscilação angular, no interior dos quais está instalado um sistema giroscópico. Descrições ilustradas de alguns destes dispositivos podem ser encontradas em [4, 5, 14, 15].

Na realidade e em rigor, todos estes dispositivos têm pelo menos seis graus de liberdade. No caso das extensas filas de bóias do programa norueguês, em que os flutuadores, embora dotados dos seus próprios equipamentos electromecânicos, interaccionam entre si por intermédio da água, o número de graus de liberdade é muito mais elevado. No entanto, por uma questão de simplicidade e dada a índole deste artigo, a nossa análise irá incidir em dipositivos — flutuantes ou submersos — com apenas um grau de liberdade, podendo este dizer respeito a um movimento de translação ou de rotação. A generalização a um maior número de graus de liberdade não apresenta dificuldades de maior e pode ser encontrada em [12, 16].

Seja então $\xi(t)$ a coordenada que define a posição instantânea do corpo, com $\xi=0$ na posição de equilíbrio (figura 3), e $\dot{\xi}=d\xi/dt$, $\ddot{\xi}=d^2\xi/dt^2$. Se for $m$ a massa do corpo, podemos escrever

$$m\ddot{\xi} = f_h(t) - H\xi + f_m(\xi, \dot{\xi}, t), \qquad (7)$$

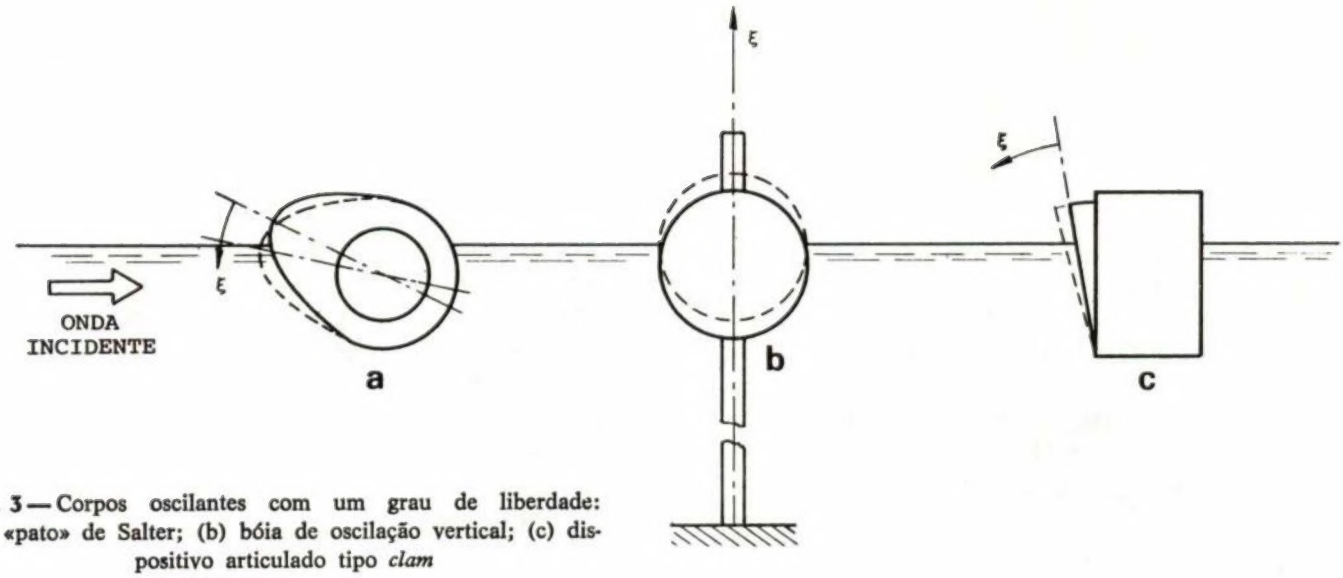



**Fig. 3** — Corpos oscilantes com um grau de liberdade: (a) «pato» de Salter; (b) bóia de oscilação vertical; (c) dispositivo articulado tipo *clam*

em que $f_h$ é a força hidrodinâmica resultante da acção combinada da onda incidente e do movimento do corpo, $-H\xi$ (para corpos flutuantes) é a variação da força hidrostática de flutuação que se supõe proporcional a $\xi$, e $f_m$ é a força exercida pelo mecanismo de extracção de energia. (No caso de movimento de rotação, $m$ é o momento de inércia e em vez de forças há que considerar momentos.) Note-se que as forças que figuram no segundo membro de (7) representam perturbações em relação à situação de equilíbrio. O peso do corpo, a força hidrostática na posição de equilíbrio e a força exterior que eventualmente seja necessária para equilibrar aquelas duas, tendo resultante nula, não figuram em (7).

Em virtude das hipóteses de linearização das condições de fronteira que adoptámos na secção 1, é possível e conveniente fazer a seguinte decomposição da força hidrodinâmica

$$f_h(t) = f_i(t) + f_r(t), \tag{8}$$

em que $f_i$ é a *força de excitação* exercida sobre o corpo, *suposto fixo,* por acção da onda incidente, e $f_r$ é a força exercida pelo fluido sobre o corpo em resultado do movimento deste *na ausência de onda incidente* (isto é em mar calmo). Esta decomposição é clássica em Hidrodinâmica Naval e permite separar os efeitos da onda incidente e das oscilações do corpo.

### 4.2. Sistema linear em ondas regulares

Antes de prosseguirmo, convém considerar o caso teoricamente importante em que a onda incidente é regular (sinusoidal), com frequência angular $\omega$, e em que a força $f_m$, aplicada ao corpo pelo sistema de condicionamento mecânico, se pode exprimir linearmente em $\xi$ e $\dot{\xi}$

$$f_m = -k\xi - b\dot{\xi}. \tag{9}$$

O termo $-k\xi$ representa uma força elástica de restituição à posição de equilíbrio, devida a uma mola ou sistema equivalente ($k$=rigidez da mola). O termo $-b\dot{\xi}$ é a força aplicada pelo órgão de extracção de energia (cilindro hidráulico, turbina, etc.).

A introdução da condição (9) torna o problema linear, e tanto o corpo como o fluido realizam movimentos harmónicos de frequência angular $\omega$, sendo as forças hidrodinâmicas $f_i(t)$ e $f_r(t)$ igualmente funções harmónicas com a mesma frequência. Utilizando a representação complexa, podemos então escrever

$$\{\xi, \dot{\xi}, f_i, f_r\} = \{\xi_o, U, F_i, F_r\}\, e^{i\omega t} \tag{10}$$

(em que $\xi_o$ $U = i\omega\xi_o$, $F_i$ e $F_r$ são amplitudes complexas), e identicamente para as outras funções harmónicas do tempo. É habitual e conveniente decompor a força $f_r$ do seguinte modo

$$f_r = -M\ddot{\xi} - B\dot{\xi}, \tag{11}$$

em que $M(\omega)$ e $B(\omega)$ são coeficientes de proporcionalidade reais e positivos, que dependem da geometria do corpo e da frequência. O termo $-B\dot{\xi}$, estando em oposição de fase em relação à velocidade $\dot{\xi}$, traduz-se numa transferência de energia do corpo para a água, energia que se vai propagar sob a forma de onda radiada. A $B(\xi)$ chamamos *coeficiente de amortecimento adicional* ou *hidrodinâmico.* O termo $-M\ddot{\xi}$ representa a força de inércia adicional associada à massa de água que rodeia o corpo e que é arrastada por ele nos seus movimentos. O coeficiente $M(\omega)$ é denominado *massa adicional* ou *hidrodinâmica.* As funções $M(\omega)$ e $B(\omega)$ podem, em princípio.

ser determinadas analítica ou numericamente, resolvendo as equações do movimento da água com as condições adequadas, ou ainda por via experimental. O mesmo se pode dizer da relação $F_i/A$ entre a amplitude da força de excitação $F_i$ e a amplitude da onda incidente $A$. Na literatura podem encontrar-se resultados teóricos e experimentais para estas funções referentes a uma apreciável variedade de formas geométricas. No que se segue iremos supor em princípio que estas funções são conhecidas.

Substituindo, em (7), $f_h$ e $f_m$ pelas suas expressões, obtemos a equação diferencial

$$(m+M)\ddot{\xi} + (b+B)\dot{\xi} + (k+H)\xi = F_i e^{i\omega t}, \quad (12)$$

cuja forma é familiar na teoria das vibrações e representa o comportamento dum oscilador mecânico de massa $(m+M)$, rigidez $(k+H)$ e amortecimento $(b+B)$, sujeito a uma força de excitação exterior de amplitude $F_i$ e frequência $\omega$. É fácil verificar que $\xi=\xi_o e^{i\omega t}$ é uma solução desde que $\xi_o$ satisfaça a relação

$$-\omega^2(m+M) + i\omega(b+B) + (k+H) = \frac{F_i}{\xi_o}, \quad (13)$$

em que os termos entre parentesis são reais e positivos e os termos $F_i$ e $\xi_o$ são em geral complexos.

Interessa agora calcular a potência extraída e procurar as condições que a tornam máxima. A potência média fornecida pela água ao corpo é dada por

$$W = \frac{1}{T}\int_0^T (f_h - H\xi)\dot{\xi}\,dt = \frac{1}{T}\int_0^T (f_i - B\dot{\xi})\dot{\xi}\,dt, \quad (14)$$

pois a força hidrostática $-H\xi$, de tipo elástico, e a força de inércia hidrodinâmica $-M\ddot{\xi}$ não contribuem em média para o trabalho produzido. Este valor de $W$ é evidentemente equivalente a

$$\frac{1}{T}\int_0^T -f_m\dot{\xi}\,dt.$$

Substituindo em (14) $f_i(t)$ e $\dot{\xi}(t)$ pelas suas expressões complexas (10), é fácil obter

$$W = \frac{1}{2}\mathrm{Re}(U^* F_i) - \frac{1}{2}B\,|U|^2, \quad (15)$$

em que * indica complexo conjugado e Re a parte real. Rearranjando os termos, esta equação pode escrever-se com a forma equivalente

$$W = \frac{1}{8B}|F_i|^2 - \frac{1}{2}B\left|U - \frac{F_i}{2B}\right|^2. \quad (16)$$

Consideremos então uma dada onda incidente (caracterizada pela amplitude $A$ e frequência $\omega$) e uma dada geometria do corpo, que definem a amplitude $F_i$ da força de excitação e também a massa hidrodinâmica $M$ e o coeficiente de amortecimento hidrodinâmico $B$. O movimento do corpo, e consequentemente a amplitude da velocidade de oscilação $U$ e a potência $W$, irão assim depender das características do sistema de condicionamento mecânico, ou seja dos coeficientes $k$ e $b$. A equação (16) mostra que a potência extraída será máxima quando os valores de $k$ e $b$ forem tais que anulem o segundo termo do segundo membro, ou seja se

$$F_i = 2BU = 2i\omega B\xi_o, \quad (17)$$

vindo então

$$W_{max} = \frac{1}{8B}|F_i|^2 = \frac{1}{2}B\,|U|^2. \quad (18)$$

A condição (17) mostra que a potência será máxima quando *o corpo oscilar em fase com a força de excitação* $f_i$, e não em fase com a força total $f_i+f_r$ como uma análise superficial poderia levar a pensar. Este notável resultado foi obtido separadamente por Falnes et al. [17] e Mei [18] (veja-se também [16]).

Substituindo a condição de optimização (17) em (13), obtemos as seguintes importantes relações

$$b = B(\omega), \quad (19)$$

$$\omega = \left[\frac{k+H}{m+M(\omega)}\right]^{1/2}. \quad (20)$$

A equação (19) indica que *o valor óptimo do coeficiente de amortecimento b do sistema mecânico de conversão de energia (cilindro hidráulico, turbina, etc.) é igual ao coeficiente de amortecimento hidrodinâmico B do corpo.* Por sua vez, a equação (20) representa uma *condição de ressonância:* de facto, recorde-se que a frequência própria dum sistema de massa e mola é $\sqrt{k/m}$, sendo $k$ a rigidez da mola e $m$ a massa.

Um modo de quantificar a extracção de energia consiste em introduzir a *largura de captura* $\Lambda$, que se define como sendo

$$\Lambda = \frac{W}{E}, \quad (21)$$

em que $E$ é, como dissemos, a potência transmitida por uma frente de onda de largura unitária (equação (4)). É fácil verificar que $\Lambda$ representa a largura de frente de onda (medida paralelamente às cristas) que transporta uma potência média igual à potência média extraída pelo corpo.

Os vários coeficientes hidrodinâmicos dum corpo não são independentes entre si: é possível estabelecer relações integrais genéricas entre $M$ e $B$, e entre $B$ e $F_i/A$ (veja-se Newman [19]). Esta última relação assume uma forma particularmente simples no caso dum corpo de revolução oscilando em águas profundas ao longo do seu eixo de simetria vertical:

$$|F_i|^2 = \frac{4}{\pi} B\lambda W, \tag{22}$$

sendo $\lambda$ o comprimento da onda incidente. Neste caso o valor máximo da largura de captura é

$$\Lambda_{max} = \frac{W_{max}}{E} = \frac{|F_i|^2}{8BE}$$

ou

$$\Lambda_{max} = \frac{\lambda}{2\pi}. \tag{23}$$

Este importante resultado foi deduzido independentemente por Evans [20], Newman [19] e Budal [21], e mostra que *existe um limite teórico para a potência que pode ser extraída* por um corpo de revolução em oscilação vertical, limite que é independente da forma e dimensões do corpo. Sendo assim, um corpo oscilante pode teoricamente *extrair a potência transportada numa frente de onda consideravelmente superior à sua própria dimensão.* Note-se porém que a validade destes resultados tem limites óbvios: se um corpo for de dimensões muito pequenas comparadas com o comprimento de onda, a extracção da potência máxima em condições de ressonância implicaria grande amplitude de oscilação, violando as hipóteses de linearização subjacente a toda a teoria.

### 4.3. Controle de fase

Como vimos, um dispositivo está «sincronizado» para uma dada frequência quando forem satisfeitas as condições de optimização (19) e (20). Sendo assim, o movimento oscilatório efectua-se em fase com a força de excitação. Esta concordância de fase não se manterá para outras frequências, a menos que o equipamento de conversão de energia tenha características $k$ e $b$ adaptáveis, o que é difícil de realizar na prática. Se tal não for o caso, a eficiência da extracção de energia decresce com o afastamento da frequência da onda incidente em relação ao valor de ressonância; os resultados teóricos e experimentais mostram que a curva de resposta é tanto mais fechada quanto menores forem as dimensões do corpo em comparação com o comprimento de onda de ressonância.

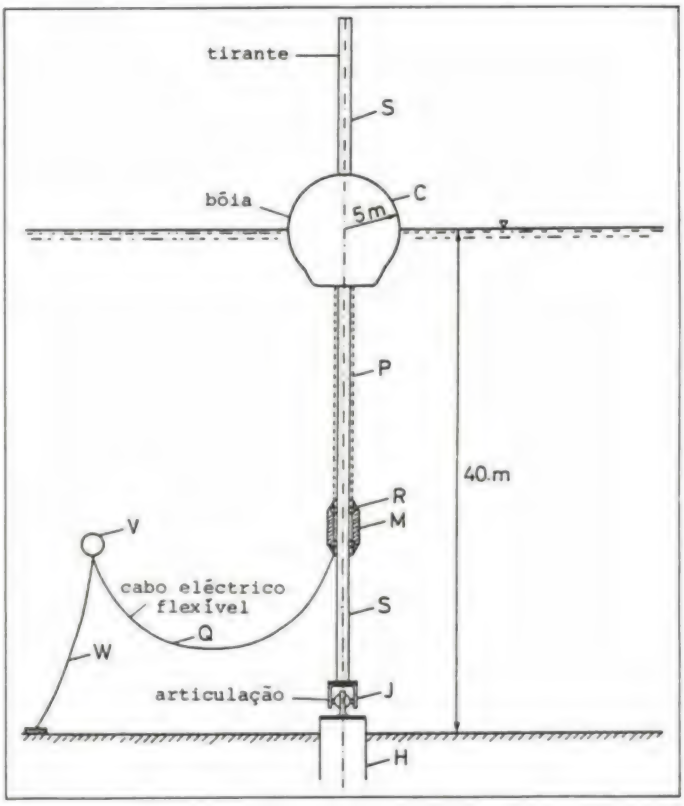



**Fig. 4** — Sistema norueguês de bóia oscilante com controle de fase [33]

Os noruegueses Falnes e Budal [17] inventaram um método para tornear esta dificuldade. Para isso, desenvolveram uma bóia de movimento vertical em que se procura assegurar a concordância de fase entre velocidade e força de excitação imobilizando o flutuador e soltando-o em instantes adequados do ciclo. A bóia desliza ao longo dum tirante preso ao fundo, sendo a imobilização efectuada na vizinhança dos pontos mortos de modo a evitar travagens bruscas (figura 4). A intenção é aplicar esta estratégia a flutuadores de dimensões relativamente pequenas e de elevada frequência própria, que de outro modo teriam comportamento ressonante em ondas de pequeno comprimento. Consegue-se assim aumentar substancialmente a amplitude de oscilação em ondas de maior comprimento, com o consequente aumento da energia absorvida, como foi verificado por via teórica e experimental. Sendo o movimento do corpo intermitente, o seu comportamento deixa evidentemente de ser linear, pelo que as condições de optimização deduzidas atrás se aplicam apenas aproximadamente. Esta estratégia de controle de fase é por vezes denominada *phase-locking* ou *latching*. A sua implementação apresenta dificuldades consideráveis,

aparentemente ainda não totalmente superadas, em especial no caso de ondas irregulares em que é especialmente interessante. Este modo de controle de fase é uma estratégia particularmente promissora que tem despertado interesse crescente, tendo sido estudada a sua aplicação a outros tipos de sistemas de extracção de energia das ondas, nomeadamente os sistema de coluna de água oscilante e o dispositivo de *clam* [22].

### 4.4. Sistemas não lineares em ondas irregulares

Os resultados deduzidos na secção 4.2 são válidos, como dissemos, para um corpo oscilante com condicionamentos mecânicos de característica linear (equação (9)), sujeito a uma onda incidente regular. Vamos seguidamente apresentar um método de análise mais geral, aplicável a sistemas de características mecânicas não lineares excitadas por campos de ondas irregulares. Continuaremos porém a supor que se mantêm as hipóteses de linearização das equações que regulam o movimento do fluido, expostas na secção 1.

Vamos admitir que, na ausência do corpo, o campo de ondas pode ser descrito por um espectro bidimensional e que, num ponto de referência (de localização do corpo), a elevação da superfície livre da água pode ser expressa com a forma

$$\eta(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} A(\omega, \beta)\, e^{i\omega t}\, d\omega\, d\beta, \qquad (24)$$

sendo $A(\omega, \beta)$ uma função complexa que caracteriza o estado do mar e que se supõe conhecida.

Seja $F_i(\omega, \beta)\, e^{i\omega t}$ a força de excitação sobre o corpo (suposto fixo) devida a uma onda regular de amplitude unitária, frequência $\omega$ e direcção definida pelo ângulo $\beta$. Como se disse atrás, a função $F_i(\omega, \beta)$ pode em geral ser determinada por via teórica ou experimental e supõe-se conhecida. Para o campo de ondas irregulares considerado, a força de excitação pode ser calculada por

$$f_i(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} A(\omega, \beta)\, F_i(\omega, \beta)\, e^{i\omega t}\, d\omega\, d\beta. \qquad (25)$$

Consideremos agora a força hidrodinâmica de radiação $f_r(t)$ que, como dissemo, se pode considerar exercida sobre o corpo como resultado do seu movimento na ausência de onda incidente, e vamos procurar uma expressão adequada para $f_r$ em função da velocidade $\dot{\xi}$ ou da aceleração $\ddot{\xi}$. Começamos por escrever $\dot{\xi}(t)$ sob a forma dum integral de Fourier

$$\dot{\xi}(t) = \int_0^{\infty} U(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega. \qquad (26)$$

Sejam, como na secção 4.2, $M(\omega)$ e $B(\omega)$ respectivamente a massa hidrodinâmica e o coeficiente de amortecimento hidrodinâmico do corpo para oscilações harmónicas de frequência $\omega$ (equação (11)). Tal como atrás para $F_i$, também aqui supomos que estas duas funções são conhecidas para a geometria considerada. Em consequência da linearidade das equações hidrodinâmicas, podemos escrever, para um movimento definido pela velocidade $\dot{\xi}(t)$,

$$f_r(t) = \int_0^{\infty} [-i\,\omega\, M(\omega) - B(\omega)]\; U(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega. \qquad (27)$$

Dado que $M(\infty) \neq 0$, é conveniente transformar a equação anterior com o auxílio de (26) de modo a tornar o integral convergente, obtendo-se

$$f_r(t) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{i}{\omega} B(\omega) - M_1(\omega) \right] \times i\,\omega\, U(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega - M(\omega)\, \ddot{\xi}(t), \qquad (28)$$

em que $M_1(\omega) = M(\omega) - M(\infty)$ (veja-se [23]). O integral que figura em (28) pode considerar-se como a transformada de Fourier do produto de duas transformadas inversas. Por aplicação do teorema da convolução (veja-se por exemplo [24]), obtem-se imediatamente

$$f_r(t) = \int_{-\infty}^{t} \ddot{\xi}(\tau)\, g(t-\tau)\, d\tau - M(\infty)\, \ddot{\xi}(t), \qquad (29)$$

em que

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{i}{\omega} B(\omega) - M_1(\omega) \right] e^{i\omega t}\, d\omega. \qquad (30)$$

O limite superior (finito) de integração é consequência das condições de causalidade que determinam que a força não pode depender do comportamento futuro do corpo. É sabido estarem as funções $B(\omega)$ e $M(\omega)$ interligadas pelas chamadas relações de Kramers-Krönig [25] de tal forma que resulta ser $g(t)$ uma quantidade real (como seria de esperar) e que (30) se pode escrever mais convenientemente [26]

$$g(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{B(\omega)}{\omega} \sin \omega t\, d\omega. \qquad (31)$$

Note-se que, supondo-se ser $B(\omega)$ uma função conhe-

cida, o mesmo se pode dizer de $g(t)$.

Substituindo, na equação diferencial (12), $f_h = f_i + f_r$ e $f_r$ pela sua expressão (29), resulta finalmente a seguinte equação integro-diferencial para $\xi(t)$

$$[m+M(\infty)]\,\ddot{\xi}(t) + K\,\xi(t) - \int_{-\infty}^{t} \ddot{\xi}(\tau)\,g(t-\tau)\,d\tau = f_i(t) + f_m(\xi, \dot{\xi}, t). \quad (32)$$

A presença do integral de convolução significa que o comportamento do corpo em cada instante depende da sua história. Esta equação foi integrada numericamente para vários tipos de dispositivos e vários formas de funções não lineares $f_m$. Em particular, é de referir o trabalho de Count [26] que obteve resultados numéricos paro o «pato» de Salter, e o artigo de Greenhow et al. [22] referente ao *clam;* em ambos os casos a onda incidente é regular e $f_m$ é uma função descontínua, sendo o objectivo o estudo do controle de fase do tipo *laiching.*

## 5. SISTEMAS DE COLUNA DE ÁGUA OSCILANTE

### 5.1. Considerações gerais

Na presente situação, os sistemas de coluna de água oscilante apresentam-se como os mais promissores e mais próximos da concretização para produção de energia eléctrica à escala industrial. O sistema é basicamente constituido por uma estrutura flutuante ou (como parece ser preferível) assente no fundo ou escavada na falésia, formando uma ou várias câmaras pneumáticas, cada uma das quais tem uma abertura inferior situada abaixo do nível da água. A câmara comunica com a atmosfera exterior por intermédio duma turbina de ar que acciona um gerador eléctrico, tal como está representado esquematicamente na figura 5. Por acção da ondulação que incide sobre a câmara, o nível da superfície livre da água no seu interior oscila, provocando, por deslocação, um fluxo de ar de sentido alternado entre a câmara e a atmosfera. Se o dispositivo está equipado com uma turbina de tipo convencional, o escoamento de ar tem que ser rectificado por um sistema de válvulas, de modo a que a turbina seja atravessada por um fluxo de ar unidireccional. É essa a solução escolhida para o sistema desenvolvido no National Engineering Laboratory, de Glasgow, do tipo quebra-mar com múltiplas câmaras justapostas. É no entanto possível dispensar o sistema de válvulas desde que se disponha de uma turbina auto-rectificadora, isto é que mantenha invariável o sentido do seu movimento de rotação qualquer que seja o sentido do fluxo de

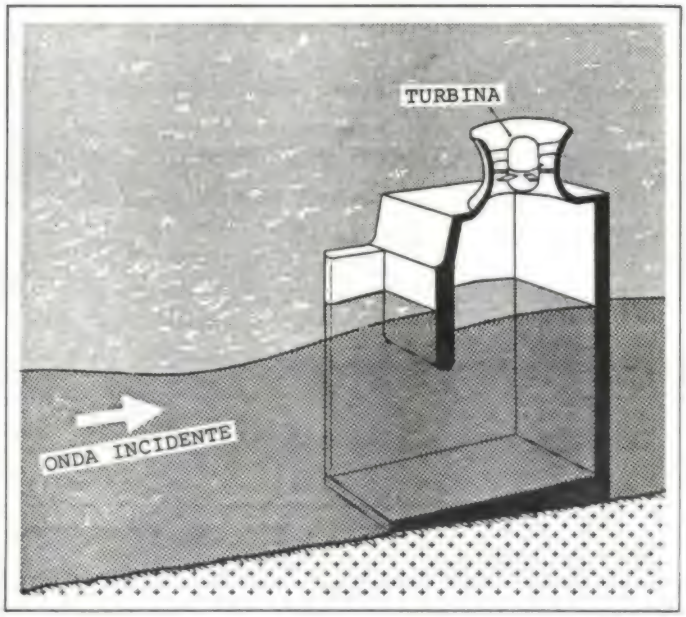



**Fig. 5** — Sistema de coluna de água oscilante com estrutura assente no fundo (esquemático)

ar que a atravessa. É o caso da turbina inventada há alguns anos pelo Prof. A. A. Wells, de Belfast, e que tem desempenhado um papel de relevo em diversos tipos de sistemas de extração de energia das ondas, incluindo o *clam* já referido.

É de mencionar que os primeiros dispositivos de conversão de energia das ondas em energia eléctrica se baseavam no princípio da coluna de água oscilante: foram as bóias de sinalização inventadas e desenvolvidas pelo japonês Y. Masuda nos fins dos anos sessenta e posteriormente construídas em série no Japão. Mais tarde foram estudadas e desenvolvidas em diversos países várias versões do sistema de coluna de água oscilante. É de referir em particular a construção, nos dois últimos anos, de dois protótipos experimentais de média potência, um assente no fundo, no Japão, e outro escavado na falésia, na Noruega. Ambos estão equipados com turbina de ar de tipo Wells e têm potência instalada da ordem de meio megawatt.

Em Portugal está em curso o estudo e desenvolvimento dum sistema de coluna de água oscilante. O projecto iniciou-se em 1978 no Centro de Termodinâmica Aplicada e Mecânica dos Fluidos da Universidade Técnica de Lisboa (localizado no IST), tendo o LNEC cedido as suas instalações para a realização de ensaios hidrodinâmicos, ao abrigo do convénio UTL-LNEC. A partir de 1983, com a criação do Núcleo de Energia dos Oceanos no Departamento de Energias Renováveis do LNETI, esta instituição tornou-se participante no projecto, ao abrigo do convénio UTL-LNETI. Nesta actividade estão envolvidos cerca de uma dúzia de docentes e investigadores, na sua quase totalidade do IST. No texto que se segue

teremos ocasião de referir alguns dos estudos efectuados.

### 5.2. Modelos físico-matemáticos

Nos primeiros trabalhos teóricos que se encontram na literatura sobre o sistema de coluna de água oscilante, procurou-se utilizar a análise anteriormente desenvolvida para corpos oscilantes. Isto levou a ignorar a deformação da superfície livre da água no interior da câmara e a admitir que esta se comporta como um cilindro (não necessariamente de revolução) de eixo vertical no interior do qual se desloca um êmbolo de masa desprezável cuja face inferior é plana e está em contacto directo com a água. Este modelo físico permite uma aproximação aceitável com a condição de as dimensões transversais da câmara serem pequenas comparadas com o comprimento da onda incidente, caso em que a superfície livre da água se desloca verticalmente no interior da câmara sem deformação apreciável. Sendo assim, pode considerar-se que se trata dum sistema com um corpo oscilante (o êmbolo de massa nula) que se desloca no interior duma estrutura (em geral fixa), podendo-se aplicar o tipo de análise referida na secção 4.

Numa modelação mais rigorosa e de validade mais geral, tem-se em consideração a deformação da superfície livre interior e admite-se que a pressão do ar sobre essa superfície é uniforme. Foi este o tipo de análise desenvolvida no IST por A. Sarmento e pelo autor [27, 28, 29], e também o método seguido por Evans [30], que considera o caso de várias câmaras interaccionando entre si. É este igualmente o modelo físico que adoptaremos aqui, limitando-nos à análise duma câmara isolada.

Seja $p(t)$ a flutuação de pressão do ar na câmara (tomando como base a pressão atmosferica exterior) e $q(t)$ o caudal volúmico de ar deslocado pelo movimento da superfície livre da água no interior da câmara ($q>0$ para caudal ascendente). Este caudal é devido à acção conjunta da pressão variável $p(t)$ e da ondulação que incide sobre a câmara. Dentro do campo de validade da teoria linear das ondas de superfície que temos vindo a adoptar, e à semelhança do que foi feito atrás para corpos oscilantes, podemos efectuar a decomposição

$$q(t) = q_i(t) + q_r(t), \tag{33}$$

em que $q_i$ é o caudal devido apenas à ondulação incidente (na ausência de flutuação de pressão, $q=0$) e $q_r$ é o caudal devido apenas à acção da pressão variável $p(t)$ (isto é em mar calmo). A potência instantânea produzida pela ondulação no interior da câmara (potência absorvida à onda) é então

$$p(t)\, q(t) = p(t)\, [q_i(t) + q_r(t)]. \tag{34}$$

### 5.3. Sistema linear em ondas regulares

Antes de considerarmos casos mais gerais, vamos admitir que a onda incidente é regular, com frequência angular $\omega$, e que o mecanismo de conversão de energia (turbina de ar) tem característica caudal-pressão linear. Nestas condições, a pressão e o caudal são funções harmónicas simples do tempo e podemos escrever

$$\{p(t), q(t), q_i(t), q_r(t)\} = \{P, Q, Q_i, Q_r\}\, e^{i\omega t}, \tag{35}$$

em que $P$, $Q$, $Q_i$ e $Q_r$ são amplitudes complexas. O valor médio da potência é dado por

$$W = \frac{1}{T}\int_0^{\infty} p(t)\, q(t)\, dt$$

$$= \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\,(P^* Q), \tag{36}$$

em que, como atrás, * indica complexo conjugado e Re a parte real. Vamos efectuar a decomposição

$$q_r(t) = -B\, p(t) - C\frac{dp}{dt},$$

de que resulta

$$Q_r = -(B + i\omega C)\, P, \tag{36}$$

sendo $B$ e $C$ coeficientes reais que dependem da geometria do sistema e da frequência $\omega$. A expressão da potência média pode então escrever-se

$$W = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\,(P^* Q_i) = \frac{1}{2} B\, |P|^2, \tag{37}$$

sendo de assinalar que o coeficiente $C$ não figura nesta expressão, o que é facilmente explicável pelo facto de o correspondente termo de caudal, $-C\, dp/dt$, estando em quadratura de fase com a pressão, não contribuir em média para a potência. Admitindo $B \neq 0$, a equação (37) pode ainda escrever-se sob a forma equivalente

$$W = \frac{1}{8B}\,|Q_i|^2 - \frac{1}{2} B \left| P - \frac{Q_i}{2B} \right|^2. \tag{38}$$

É de notar o paralelismo entre (37) e (38) por um lado e, por outro, as equações (15) e (16) deduzidas atrás para a energia extraída por corpos oscilantes.

Verifica-se que as variáveis pressão e caudal de ar aparecem aqui no lugar da velocidade do corpo e a força hidrodinâmica respectivamente.

É fácil concluir que o termo $B\,|\,P\,|^2/2$, que com o sinal trocado figura em (37), representa a potência média fornecida pelo ar à água na ausência de onda incidente ($q_i=0$). Esta potência é propagada sob a forma duma onda radiada e por razões de ordem física não pode ser negativa, o que implica $B\geq 0$.

Consideremos agora uma dada câmara com uma certa onda incidente (que determinam $Q_i$ e $B$). Excluindo o caso particular em que $B=0$, a equação (38) mostra que a amplitude (complexa) da pressão que torna máxima a potência extraída é

$$P = \frac{Q_i}{2B} \tag{39}$$

(relação que corresponde a (17) para corpos oscilantes). Isto significa que a condição de maximização da potência extraída determina que a pressão $p$ deve estar em fase com o caudal $q_i$ induzindo apenas pela onda incidente e não em fase com o caudal total $q=q_i+q_r$.

A condição imposta de que a turbina tem uma característica caudal-pressão linear pode exprimir-se escrevendo

$$Q = k\,P, \tag{40}$$

em que $k$ é uma constante de proporcionalidade. (Admitimos aqui que o caudal volúmico de ar deslocado pela água é igual ao que atravessa a turbina, o que significa que o ar se considera como incompressível; o efeito de compressibilidade do ar pode ser importante e foi analisado em [29].) Daqui resulta, tendo em conta (36),

$$Q_i = (k + B + i\omega C)\,P. \tag{41}$$

Introduzindo a condição de maximização da potência (39), obtem-se então

$$k = B - i\omega C, \tag{42}$$

sendo a potência máxima dada por

$$W_{max} = \frac{1}{8B}\,|\,Q_i\,|^2. \tag{43}$$

Excepto se se utilizar um sistema de controle sofisticado, é de esperar que a constante da turbina $k$ seja real e positiva, isto é que o caudal $q(t)$ que a atravessa varie em fase com a diferença de pressão $p(t)$. Este tipo de comportamento linear caracteriza com razoável aproximação o funcionamento da turbina de tipo Wells a que fizemos referência atrás [31]. Sendo assim, e recordando que os coeficientes $B$ e $C$ dependem da geometria do sistema e da frequência da onda incidente, a condição de optimização desdobra-se em

$$C(\omega) = 0, \tag{44}$$

$$B(\omega) = k. \tag{45}$$

A primeira destas equações estabelece uma relação óptima entre a geometria da estrutura e a frequência da onda incidente. A segunda determina a característica óptima da turbina para essas condições. É de assinalar que a direcção e amplitude da onda incidente influenciam o valor máximo do potência por intermédio de $Q_i$ (equação (43)) mas não intervêm nas condições de optimização (44) e (45).

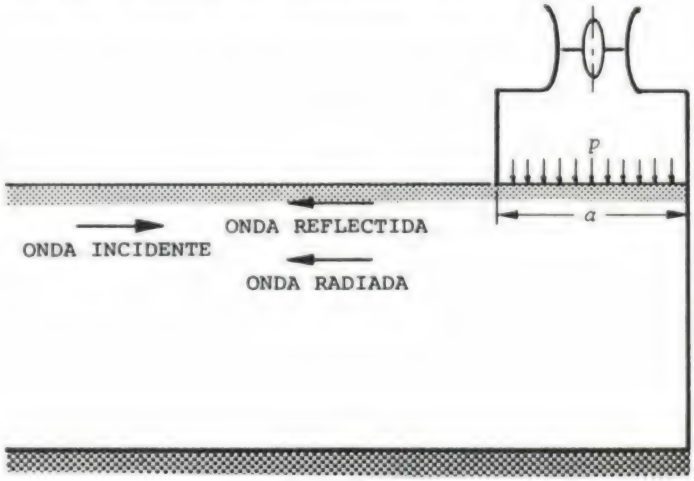



**Fig. 6** — Campo de ondas associado a um sistema de coluna de água oscilante bidimensional

A. Sarmento e o autor [29] deduziram expressões analíticas para as funções $B(\omega)$ e $C(\omega)$ referentes a geometrias bidimensionais simples, com água de profundidade finita e infinita. Uma das configurações, a que seguidamente nos vamos referir mais em pormenor, é a que está representada na figura 6: estrutura do tipo quebra-mar, em que a câmara, de largura $a$, tem uma parede dianteira delgada e mergulhada a pequena profundidade, prolongando-se a parede traseira verticalmente até ao fundo. (Esta geometria é uma versão simplificada do sistema de coluna de água oscilante assente no fundo ou escavado numa falésia ou muralha.) O número de raízes positivas de $C(\omega)$ depende da profundidade relativa da água, interessando-nos especialmente a primeira raiz por ser a que corresponde ao menor valor da largura da câmara $a$ que maximiza a potência extraída para uma dada frequência da onda incidente (neste caso bidimensional, permite a extracção da

totalidade da potência da onda incidente). Assim, para águas profundas, a primeira raiz é $\omega=1{,}14\sqrt{a/g}$ ou $a/\lambda=0{,}207$ ($\lambda$=comprimento da onda incidente). Tomando para o período um valor típico $T=12$ s, resulta $\lambda=224$ m e $a=46$ m. Tem interesse conhecer os valores correspondentes se a estrutura estiver em águas relativamente pouco profundas, solução construtiva que tem sido encarada favoravelmente em vários países. Tomando uma profundidade de 8 m e mantendo $T=12$ s, os cálculos dão $\lambda=102$ m, $a/\lambda=0{,}25$ e $a=25{,}5$ m. Embora a relação $a/\lambda$ tenha aumentado ligeiramente, a grande redução de $\lambda$ (por sua vez resultante da diminuição da celeridade da onda ao passar-se para águas menos profundas) tem como consequência uma redução da largura óptima da câmara para pouco mais de metade, o que revela vantagem em instalar a estrutura em águas pouco profundas. (Em contrapartida a dissipação por atrito no fundo do mar reduz apreciavelmente a potência disponível nas ondas quando se atingem zonas de pequena profundidade.) Em termos técnico-económicos, mesmo o menor dos dois valores de $a$ exigiria uma estrutura de dimensões inaceitavelmente grandes. Uma câmara de dimensão substancialmente menor do que a óptima teria uma capacidade de extrair energia bastante mais reduzida, embora tal não signifique necessariamente um maior custo unitário da energia produzida.

### 5.4. Controle de fase em ondas regulares

Uma solução alternativa consiste em permitir que a constante de proporcionalidade da turbina $k$ tome *quaisquer valores, reais ou complexos.* Sendo assim, a condição de optimização (42) pode ser satisfeita, em princípio, por *qualquer geometria de câmara, independentemente da frequência da onda incidente* (exceptuando-se os casos sigulares em que $B=0$).

A fim de averiguar quais o significado físico e as implificações duma constante $k$ complexa, vamos reexaminar o sistema de coluna de água oscilante bidimensional da figura 6, mas dum ponto de vista diferente. Tal como anteriormente, decompomos o campo de ondas em: (a) *onda incidente* e a correspondente *onda reflectida* na parede traseira da estrutura, na ausência de qualquer flutuação de pressão, sendo o caudal de ar induzido na câmara $q_i(t)$ como atrás; (b) *onda radiada* devida à flutuação de pressão $p(t)$ na ausência de onda incidente, sendo a amplitude da onda proporcional à amplitude da pressão e originando-se um caudal de ar na câmara $q_r(t)$. A uma distância suficientemente grande da câmara, o campo de ondas resultante pode considerar-se como a sobreposição de (c) a onda incidente e (d) uma onda que se afasta da câmara. Esta última por sua vez é a resultante das ondas reflectida e radiada e será nula quando toda a energia da onda incidente for absorvida na câmara. Isto sucede se a onda radiada tiver amplitude igual à da onda reflectida e estiver em oposição de fase, o que determina a amplitude e fase da pressão na câmara ou equivalentemente a sua amplitude complexa $P$. Esta pressão óptima está em fase com o caudal $q_i(t)$ como vimos (equação (39)). Mas apenas estará também em fase com o caudal total $q(t)=q_i+q_r$ (resultando para $k$ um valor real) para valores particulares da relação $a/\lambda$ definidos pela condição (44) $C(\omega)=0$; a correspondente amplitude da pressão é dada em módulo pela condição (45). Em todos os restantes casos, ou seja para outros valores de $a/\lambda$, para que a extracção de energia seja total *a pressão deve estar desfasada do caudal* $q(t)$, ou, o que significa o mesmo, a constante $k=Q/P$ tem que ser *complexa.*

Utilizando a representação habitual com vectores girantes no plano complexo de que se toma a projecção no eixo real, diremos que a pressão e o caudal são representados pelos vectores girantes $Pe^{i\omega t}$ e $Qe^{i\omega t}$, que fazem entre si um ângulo (desfasamento) $\varepsilon=\arctan k$. A potência instantânea extraída ao campo de ondas é $p(t)\,q(t)$, como vimos. Se $\varepsilon\neq 0$, é fácil verificar que este produto é positivo durante as partes do ciclo em que os vectores girantes estiverem em quadrantes do mesmo lado do eixo imaginário; neste caso a máquina de conversão de energia comporta-se como uma turbina. Durante as restantes partes do ciclo, ou seja quando os vectores girantes tiverem partes reais de sinais contrários, a potência é negativa e a máquina comporta-se como um compressor fornecendo energia à água. É fácil concluir que a potência resultante é positiva, em média, se $|\varepsilon|<\pi/2$. Na prática, é indesejável que $|\varepsilon|$ exceda cerca de 1 rad (57°) para evitar que, num ciclo, o trabalho de compressão (máquina funcionando como compressor) seja superior a cerca de 15% do trabalho de expansão (máquina actuando como turbina) [29]; isto porque, em ambos os modos, a máquina funciona com perdas, que se somam ao trabalho de compressão e se subtraiem ao trabalho de expansão. Voltando ao caso bidimensional da figura 6, e adoptando o valor limite apontado ($\varepsilon=-57°$), verifica-se, para águas profundas, que a relação óptima $a/\lambda$, que permite extracção total de energia, passa do anterior valor 0,207 (se $\varepsilon=0$) para 0,064, ou seja a largura da câmara reduz-se a menos de 1/3 sem que (teoricamente) se deixe de extrair a totalidade da energia da onda incidente [29]. A redução relativa da largura óptima é da mesma ordem no caso de águas pouco profundas [29].

A concretização desta vantagem exige uma máquina que possa funcionar com um desfasamento entre caudal e pressão e se comporte alternadamente como turbina e compressor sem alteração do sentido

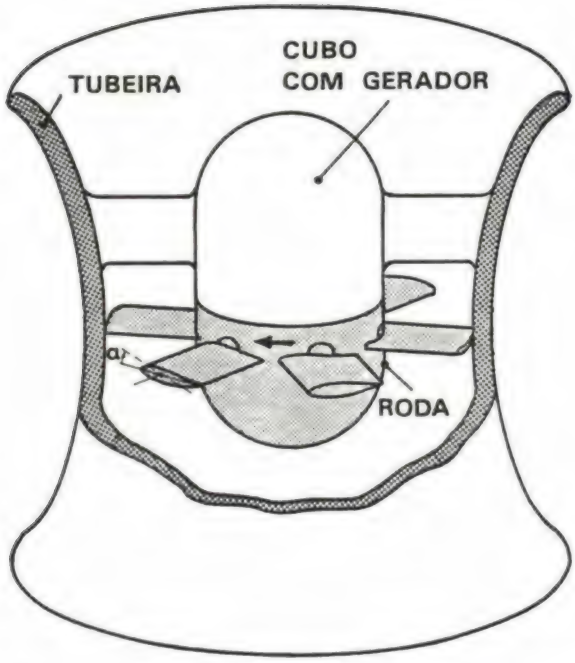



**Fig. 7** — Turbina de tipo Wells. Na versão modificada descrita no texto, o ângulo $\alpha$ das pás é controlável em funcionamento

de rotação, o que não se consegue com as turbomáquinas convencionais. A solução proposta pela equipa de investigadores do IST — e que tanto quanto sabemos é original — consiste em utilizar uma versão modificada da turbina Wells, que permite a regulação do ângulo de calagem das pás em funcionamento [32]. A turbina é do tipo de escoamento axial e é basicamente constituida por uma roda com pás dispostas radialmente. As pás são de perfil simétrico, sem torsão, e na versão original do inventor A. A. Wells estão colocadas tendo como plano de simetria um plano normal ao eixo de rotação (ângulo de calagem nulo), tal como se vê na figura 7. Em consequência

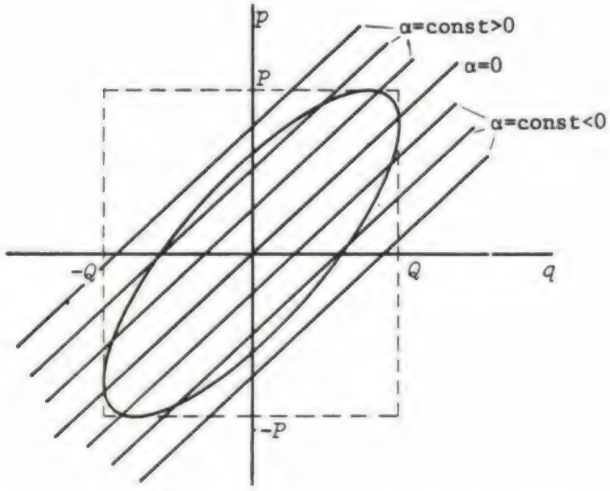



**Fig. 8** — Curvas $\alpha$ = constante da turbina da figura 7. A eclipse representa a relação $p(q)$ correspondente à máxima energia extraída

desta simetria, o binário e a velocidade de rotação da turbina são independentes do sentido (ascendente ou descendente) do fluxo de ar que a atravessa. Para velocidade de rotação constante, a característica pressão-caudal desta turbina, que está representanda na figura 8 pela curva $\alpha=0$, é simétrica em relação à origem e verifica-se teórica e experimentalmente ser aproximadmente recta dentro da gama de condições de funcionamento de interesse; a sua forma depende da velocidade de rotação e da geometria da turbina [31]. Na versão modificada a que acima nos referimos, o ângulo de fixação das pás $\alpha$ (ângulo de calagem) é ajustável em funcionamento, à semelhança do que sucede com as pás de muitos hélices marítimos e de avião e com as pás da roda das turbinas hidráulicas Kaplan. A cada valor de $\alpha$ corresponde uma curva pressão-caudal, como está representado na figura 8.

A determinação do valor instantâneo que deve tomar o ângulo $\alpha$ é feita a partir da família de curvas $\alpha$=constante e da curva representativa da função óptima $p=p(q)$ definida parametricamente por

$$q(t) = \mathrm{Re}(Qe^{i\omega t}(=\mathrm{Re}(kPe^{i\omega t}),$$

$$p(t) = \mathrm{Re}(Pe^{i\omega t}).$$

Esta curva é uma elipse inscrita no rectângulo $p=\pm|P|$, $q=\pm|Q|$. Para desfasamento nulo e $\varepsilon=\arctan k=0$, a elipse reduz-se à diagonal $p=|Q/P|q$. No outro limite, em que $|\varepsilon|=\pi/2$, tem-se uma elipse simétrica em relação aos eixos de coordenadas. Se $|\varepsilon|<\pi/2$, o trabalho de compressão (2.° e 4.° quadrantes) é inferior ao trabalho de expansão (1.° e 3.° quadrantes). A elipse é percorrida no sentido directo se $-\pi/2<\varepsilon<0$ e no sentido inverso se $0<\varepsilon<\pi/2$. O valor instantâneo de $\alpha$ que deve ser assegurado pelo sistema de controle das pás da turbomáquina é o da curva que intersecta a elipse no ponto representativo das condições óptimas da câmara.

### 5.5. Controle de fase em ondas irregulares

Vamos ver como é possível estender este método de controle ao caso mais complexo e de maior im portância prática das ondas irregulares.

Começamos por supor que a onda incidente pode ser descrita por um espectro bidimensional do tipo representado pela equação (24). Na ausência de flutuação de pressão na câmara, o caudal de ar deslocado pela superfície livre na câmara por acção da onda incidente pode escrever-se

$$q_i(t) = \int_0^\infty \chi(\omega, \beta)\, e^{i\omega t}\, d\omega\, d\beta$$
$$= \int_0^\infty Q_i(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega,$$

sendo $Q_i$ uma quantidade complexa. Do mesmo modo escrevemos para a pressão $p(t)$ na câmara e para o caudal de ar $q_r$ na ausência de onda incidente

$$\{p(t), q_r(t)\} = \int_0^\infty \{P(\omega), Q_r(\omega)\}\, e^{i\omega t}\, d\omega.$$

Tal como em (36), introduzimos a decomposição

$$Q_r(\omega) = -\,[B(\omega) + i\,\omega\, C(\omega)]\, P(\omega).$$

A potência média extraída é

$$W \simeq \frac{1}{2}\,\mathrm{Re} \int_{\omega_0}^\infty P^*(\omega)\, [Q_i(\omega) + Q_r(\omega)]\, d\omega,$$

em que $\omega_0$ é o limite inferior de frequência que interessa considerar no espectro e se toma para cálculo da média um intervalo de tempo suficientemente grande comparado com $2\pi\omega_0^{-1}$. A análise desenvolvida na secção 5.3 permite facilmente concluir que a condição de maximização de $W$ é

$$Q_i(\omega) = 2B(\omega)\, P(\omega) \tag{46}$$

(veja-se (39)).

O caudal de ar na câmara pode escrever-se

$$q(t) = \int_0^\infty [Q_i(\omega) + Q_r(\omega)]\, e^{i\omega t}\, d\omega$$
$$= \int_0^\infty \{Q_i(\omega) - [B(\omega) + i\omega C(\omega)]\, P(\omega)\}\, e^{i\omega t}\, d\omega.$$

Se considerarmos que $P(\omega)$ e $Q_i(\omega)$ estão relacionados entre si pela condição de optimização (46), então a expressão do caudal toma a forma

$$q(t) = \int_0^\infty [B(\omega) - i\omega C(\omega)]\, P(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega. \tag{47}$$

Aplicando o teorema da convolução (veja-se a secção 4.4), obtem-se finalmente

$$q(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^t p(\tau)\, g(t-\tau)\, d\tau, \tag{48}$$

em que

$$g(t) = \int_0^\infty [B(\omega) - i\omega C(\omega)]\, e^{i\omega t}\, d\omega. \tag{49}$$

As funções $B(\omega)$ e $C(\omega)$ dependem da geometria da estrutura e das restantes fronteiras físicas (fundo, etc.) e podem em princípio ser determinadas por via analítica, numérica ou experimental. A função $g(t)$ supõe-se também conhecida por integração. Conclui-se então que, *para a determinação do valor óptimo do caudal $q(t)$, basta o registo da pressão na câmara* em todos os instantes anteriores e o cálculo do integral de convolução (48). Este resultado pressupõe que o sistema se manteve optimizado, pois baseia-se na validade da relação (46) ao longo de todo o passado. A curva representativa do valor óptimo de $q$ em função de $p$ aproxima-se tanto mais duma elipse (como a da figura 8) quanto mais regular for a onda incidente.

A estratégia de controle da turbina é em princípio relativamente simples. A partir do registo da pressão na câmara, é calculado o caudal óptimo que deve atravessar a turbina em cada instante. Este valor por sua vez determina o valor instantâneo do ângulo de calagem $\alpha$ das pás da turbina a partir da função $\alpha = \alpha(p, q, N)$ ($N$ = velocidade de rotação) que se supõe conhecida mediante ensaio prévio da turbina em protótipo ou em modelo reduzido.

A fim de garantir um controle suficientemente fino da turbina, a integração indicada em (48) tem que ser repetida a intervalos de tempo pequenos comparados com o período representativo da onda incidente. No entanto não se prevê que este requisito apresente dificuldades de maior para os modernos microprocessadores, tanto mais que na prática basta tomar para intervalo de integração algumas dezenas de segundos.

Os investigadores que integram o projecto conjunto de energia das ondas do Instituto Superior Técnico e do LNETI procedem actualmente ao projecto e construção duma instalação piloto à escala de cerca de 1/8, incluindo câmara, turbina, gerador eléctrico e sistema de controle, que será ensaiada em canal de ondas irregulares.

**BIBLIOGRAFIA**


[1] B. COUNT (editor), *Power from Sea Waves*. Academic Press, London, 1980.

[2] *Proceedings of the First Symposium on Wave Energy Utilization*. Gothenburg, 1979.

[3] *Proceedings of the Second International Symposium on Wave and Tidal Energy*. Cambridge, 1981.

[4] H. BERGE (editor), *Wave Energy Utilization*. Tapir, Trondheim, 1982.

[5] R. SHAW, *Wave Energy, a Design Challenge*. Ellis Harwood, London, 1982.

[6] A. F. de O. FALCÃO, *Energia das Ondas*. LNETI, 1982.

[7] H. LAMB, *Hydrodynamics*. 6.ª edição, Cambridge University Press, 1932.

[8] J. J. STOKER, *Water Waves*. Interscience, New York, 1957.

[9] J. N. NEWMAN, *Marine Hydrodynamics*. MIT Press, Cambridge, 1977.

[10] C. C. MEI, *The Applied Dynamics of Ocean Surface Waves*. Wiley, New York, 1983.

[11] J. V. WEHAUSEN e E. V. LAITONE, Surface waves, em *Handbuch der Physik*, vol. 9, p. 446-778, Springer, Berlin, 1960.

[12] D. V. EVANS, Power from water waves. *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 13, p. 157-187 (1981).

[13] M. TERESA PONTES e J. N. A. PERDIGÃO, Aproveitamento da energia das ondas. Contribuição para avaliação do recurso energético em Portugal. *Congresso da Ordem dos Engenheiros*, Tema 4, Lisboa, 1985.

[14] B. M. COUNT, R. FRY e J. H. HASKELL, Wave power: the story so far. *CEGB Research*, N.º 15, 1983.

[15] A. F. de O. FALCÃO, A energia dos oceanos. Energia das ondas. *Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa*, vol. 101, p. 93-103, 1983.

[16] D. V. EVANS, Some analytical results for two and three dimensional wave-energy absorbers, em ref. 1, p. 213-249.

[17] J. FALNES e K. BUDAL, Wave-power conversion by point absorbers. *Norwegian Maritime Research*, vol. 6, p. 2-11, 1978.

[18] C. C. MEI, Power extraction from water waves. *Journal of Ship Research*, vol. 20, p. 63-66, 1976.

[19] J. N. NEWMAN, The interaction of stationary vessels with regular waves. *Proceedings of the 11th Symposium on Naval Hydrodynamics*, London, p. 491-501, 1976.

[20] D. V. EVANS, A theory for wave-power absorption by oscillating bodies. *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 77. p. 1-25, 1976.

[21] K. BUDAL, Theory for absorption of wave-power by a system of interacting bodies. *Journal of Ship Research*, vol. 21, p. 248-253, 1977.

[22] M. GREENHOW, J. H. ROSEN e M. REED, Control strategies for the clam wave energy device. *Applied Ocean Research*, vol. 6, p. 197-206, 1984.

[23] E. R. JEFFERYS, Device characterization, em ref. 1, p. 413-438, 1980.

[24] T. M. APOSTOL, *Mathematical Analysis*. 2.ª edição, Addison-Wesley, Reading, 1974.

[25] J. KOTIK e V. MANGULIS, On the Kramers-Krönig relations for ship motions. *International Shipbuilding Progress*, vol. 9, p. 361, 1962.

[26] B. M. COUNT, The theoretical analysis of wave power devices with non-linear mechanical conditioning. *CEGB Report* No. R/M/N1008, 1978.

[27] A. J. N. A. SARMENTO e A. F. de O. FALCÃO, Wave generation by a periodic surface-pressure and its application in wave-energy extraction. *15th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics*, Toronto, 1980.

[28] A. J. N. A. SARMENTO, Estudo hidrodinâmico de sistemas de coluna de água oscilante para o aproveiamento da energia das ondas. Tese de doutoramento, IST, Lisboa, 1984.

[29] A. J. N. A. SARMENTO e A. F. de O. FALCÃO, Wave generation by an oscillating surface-pressure and its application in wave-energy extraction. *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 150, p. 467-485, 1985.

[30] D. V. EVANS, Wave-power absorption by systems of oscillating surface pressure distributions. *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 114, p. 481-499, 1982.

[31] L. M. C. GATO e A. F. de O. FALCÃO, On the Wells turbine. *Transactions of ASME: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 106, p. 628-633, 1984.

[32] L. M. C. GATO e A. F. de O. FALCÃO, Aerodinâmica de turbinas auto-rectificadoras para extracção de energia das ondas. *3.º Congresso Nacional de Mecânica Teórica e Aplicada*, Lisboa, 1983.

[33] K. BUDAL et al., The Norwegian wave-power bouy project, em ref. 4, p. 323-344.

# A VIDA COM OXIGÉNIO — NOVAS OPORTUNIDADES E RISCOS

**J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA**
Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Lisboa

**SUMÁRIO**

A acumulação de oxigénio na atmosfera, proveniente do desenvolvimento dos processos fotossintéticos, alterou radicalmente as condições de vida na Terra, originando uma verdadeira revolução biológica. Novas oportunidades surgiram em consequência da possibilidade de utilização de uma nova fonte de energia e de novos produtos metabólicos, mas novos riscos surgiram também exigindo o desenvolvimento de sistemas de defesa não totalmente eficazes, determinando assim o processo evolutivo, baseado na sobrevivência dos mais resistentes e mais aptos.

No presente trabalho procurámos examinar o modo como a vida reagiu à emergência do oxigénio, utilizando-o em benefício próprio e defendendo-se dos riscos inerentes a essa utilização. Procurámos também analisar as reacções envolvidas nestes processos à luz dos conceitos da Química-Inorgânica, tentando discernir a lógica subjacente à selecção dos diferentes metais utilizados nas enzimas que catalisam tais reacções.

**ABSTRACT**

The accumulation of oxygen in the atmosphere, as a result of the development of photosynthetic processes, has completely changed the conditions of life on Earth and originated a true biological revolution. New oportunities emerged due to the possibility of access to a new source of energy and to the synthesis of new metabolites, but new risks also arose which required the development of protective and defensive systems which are never quite effective and therefore determine the pathway of evolution based on the survival of the fittest and most resistant.

In the present review we have attempted to describe how life reacted to the appearance of oxygen, using it advantageously and protecting itself from the corresponding risks. We also analyse the reactions involved in these processes making appeal to the concepts of Inorganic Chemistry and set out to disclose the underlying logics of the selection of the different metals contained in the enzymes that catalyse such reactions.

**Original recebido para publicação em 3/10/85.**

## 1. INTRODUÇÃO

Durante o período da evolução química, que terá durado, segundo as últimas previsões[1], cerca de 800 milhões de anos, a energia necessária para operar muitas das complexas sínteses dos materiais biológicos a partir das substâncias simples existentes na atmosfera primitiva — Tabela I — deverá ter sido providenciada, essencialmente, pelo Sol, e em especial pela radiação por este emitida na região do ultra-violeta abaixo de 300 nm[2]. Outras fontes possíveis (descargas eléctricas, radioactividade, radiação cósmica, etc.) poderão ter dado também uma contribuição apreciável e desempenhado até um papel relevante na síntese de determinadas moléculas[3], mas a parte principal coube, sem dúvida, à energia solar.

Acontece, porém, que as radiações mais energéticas, para além de promoverem a síntese de muitos produtos, podem também ser prejudiciais, causando a cisão de ligações nas moléculas constituídas e nas suas organizações moleculares. Assim terão subsistido mais as que ficaram ao abrigo de tais radiações, provavelmente instaladas em nichos protegidos da luz ou em profundidades aquáticas superiores a 10 m, além do poder de penetração dos raios UV.

Em tais meios, a continuação do processo evolutivo exigiu a disponibilidade de outra forma de energia, certamente proveniente de reacções químicas exergónicas, pelo que se terão desenvolvido as formas capazes de operar tais reacções e de armazenar a energia produzida sob uma forma utilizável, provavelmente sintetizando já ATP ou outro composto do mesmo tipo.

A chamada fermentação anaeróbica tornar-se-ia então na principal via energética para assegurar a sequência

**TABELA I**

Principais constituintes da atmosfera, hidrosfera e litosfera primitivas

| Atmosfera | Hidrosfera | | Litosfera |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ e $CH_4$ | $H_2O$ | | $SiO_2$ - areia |
| $N_2$ | $NH_4HCO_3$ | baixas concentrações | $AlSi(OH)Fe(OH)_2$ -argila |
| $NH_3$ | $H_2S$ | | $CaCO_3$ - calcário |
| $H_2S$ | NaCl | | |
| $H_2O$ - vapor | KCl | | |
| | $KH_2PO_4$ | | |

Adaptado de J. Bernal: "Origin of life on the shores of the ocean" in M. Sears (ed.) Oceanography, Am. Ass. Advan. Sci, Washington D.C., 1961, p. 98-118.

Para observações recentes sobre a natureza da atmosfera primitiva ver A. Schwartz: Naturwissenschaften **70**, 373 (1983) e referências indicadas neste artigo.

do processo evolutivo, tendo como reacção base global a conversão da glucose em ácido láctico, ácido acético ou etanol e anidrido carbónico, que liberta cerca de 50 Kcal/mole.

Nos processos actuais conhecidos que operam deste modo, a energia obtida é utilizada para sintetizar duas moles de ATP, armazenando assim cerca de 16 Kcal; o restante perde-se na forma de calor, sendo o rendimento da operação de apenas 34%. Por outro lado, o processo só é conveniente se existir matéria prima em abundância.

Note-se que o conteúdo calorífico potencial do ácido láctico, por exemplo, é ainda muito elevado e a sua combustão pode fornecer mais 640 Kcal por cada mole de glucose utilizada. Faltava, todavia, o comburente necessário para o efeito, o qual só se tornaria disponível após o desenvolvimento do processo de fotossíntese.

Este processo terá surgido após a incorporação pelos organismos existentes de certos complexos de ferro e magnésio com porfirinas, entre outros, cuja síntese abiótica terá sido igualmente possível a partir das substâncias existentes na atmosfera primitiva e dos iões metálicos existentes no "caldo pré-biótico".

A reacção base do processo conduz à obtenção de glucose a partir do anidrido carbónico, obviando pois ao esgotamento desta matéria-prima.

$$_6CO_2 + {}_{24}\,H\ (\text{ligado}) \xrightarrow{h\vartheta} C_6H_{12}O_6 + {}_6H_2O$$

Inicialmente, os organismos primitivos utilizaram fontes de hidrogénio facilmente acessíveis, tais como o próprio hidrogénio molecular, que não origina sub-produtos, e o sulfureto de hidrogénio, que origina enxofre livre (aliás, ainda hoje se encontram bactérias nas nascentes sulfurosas que utilizam este tipo de mecanismo — as chamadas sulfobactérias verde-púrpura). O aperfeiçoamento gradual do aparelho fotossintético possibilitou, porém, a utilização de outra fonte de hidrogénio, menos conveniente do ponto de vista energético mas muito mais abundante — a água — o que introduziu, todavia, um problema novo: o aparecimento de oxigénio ($O_2$) como sub-produto:

$$_6CO_2 + {}_6\,H_2O \xrightarrow{h\vartheta} C_6H_{12}O_6 + {}_6O_2$$

Os primeiros organismos capazes de efectuar esta reacção, ainda hoje utilizada por todas as plantas verdes, foram as cianofíceas, há cerca de 3 biliões de anos. O processo é nitidamente favorável (por cada mole de glucose poderão agora ser sintetizadas 38 moles de ATP) e foi progressivamente adoptado, com o que o oxigénio começou a acumular-se lentamente na Natureza.

O aparecimento deste gás, até então presente apenas em teores muito baixos (proveniente da fotólise da água por acção de radiação UV, mas logo consumido por reacção com as substâncias redutoras presentes na atmosfera e na crosta terrestre), teve consequências espectaculares. Assim, muitos organismos foram progressivamente eliminados, pois o oxigénio é um oxidante forte e os organismos existentes eram, essencialmente, sistemas redutores; sobreviveram aqueles que se conservaram em locais abrigados da presença daquele gás, os que possuiam mecanismos protectores para assegurar a sua decomposição (por exemplo, incorporando complexos de ferro) e sobretudo aqueles que podiam utilizar o oxigénio, consumindo-o em reacções exergónicas e dispondo assim de muito maior quantidade de energia utilizável. Estes, obviamente, prevaleceram e desenvolveram-se com muito maior rapidez, evoluindo no sentido da separação de funções (produção e consumo de $O_2$, isto é, "fotossíntese" e "respiração"), da especialização celular e depois pluricelular e até dispensando o processo de produção de $O_2$ e consumindo apenas o produzido por outras espécies em quantidade excedentária (primeiros heterotrofos).

Entretanto o oxigénio foi-se acumulando na atmosfera, oxidando em maior grau os materiais redutores presentes na crosta terrestre (o ferro, por exemplo, originando as formações hematíticas conhecidas por "mantos vermelhos" — "red iron bands" — que datam de há 2,7 biliões de anos) e atingindo valores da ordem de grandeza de 1% do nível atmosférico actual há cerca de 600 milhões de anos(*).

Este nível permitiu a produção progressiva de ozono — $O_3$ — que começou a acumular-se na atmosfera e a proteger a superfície terrestre das intensas radiações solares no ultra-violeta, absorvidas por esta substância.

As consequências destes fenómenos foram múltiplas: a síntese abiótica de materiais biológicas reduziu-se, o caldo prebiótico tornou-se cada vez mais pobre, os organismos vivos ficaram cada vez mais dependentes da fo-

(*) Alguns autores admitem níveis bastante mais elevados, da ordem de 10% do valor actual, há cerca de 2 biliões de anos (veja-se J. Levine e outros, *Icarus*, **39**, 295 (1979)).

tossíntese (radiação visível) e a vida vegetal começou a expandir-se nos mares e finalmente à superfície da terra (há cerca de 400-450 milhões de anos, com o teor de $O_2$ a cerca de 10% do nível actual). Simultaneamente, alguns organismos anaeróbicos foram forçados a migrar para locais anóxicos para poderem sobreviver. A partir de então a evolução biológica deu-se explosivamente.

Esta é, em linhas gerais, a história da revolução provocada pela emergência de oxigénio, fundamentalmente uma teoria que, como todas as teorias, é sujeita a revisões, modificações e até rejeições. Mas não é nosso propósito discuti-la; interessa-nos sobretudo analisar, do ponto de vista químico, as consequências concretas da introdução na vida de uma substância com propriedades tão radicalmente diferentes daquelas que lhe eram habituais. A análise de um tal facto, à luz do que hoje se conhece da química do oxigénio e dos seus produtos de redução, é um exercício estimulante que pode sugerir explicações para o modo como a Natureza opera, os critérios que utiliza, a lógica que conduz as suas acções. Esse é o objectivo que pretendemos atingir nos capítulos seguintes, ressalvando-se desde já o que neles possa ser considerado especulativo mas que pode ser fonte de inspiração para futuras pesquisas, interpretações ou correcções.

## 2. O OXIGÉNIO E SEUS PRODUTOS DE REDUÇÃO

O oxigénio é um gás diatómico com uma energia de ligação elevada (117,9 Kcal/mole ou 493 kJ $mol^{-1}$). Todavia, as energias de ligação do elemento a outros, metais e não metais, são frequentemente ainda mais elevadas, pelo que grande parte das substâncias simples ou compostas é termodinâmicamente instável em relação à oxidação pelo oxigénio molecular. O mesmo se aplica às substâncias constitutivas dos seres vivos — as moléculas biológicas — que são termodinamicamente instáveis em relação à oxidação.

Esta oxidação, que impossibilitaria a vida na Terra, não se dá por razões de caracter cinético, explicáveis em termos da estrutura electrónica da molécula $O_2$, que, no estado fundamental, é um di-radical contendo dois electrões desemparelhados.

Essa estrutura pode ser representada do seguinte modo, segundo a teoria dos orbitais moleculares

$$O_2 : (\sigma_g\,{}_{1s})^2\,(\sigma_u\,{}_{1s})^2\,(\sigma_g\,{}_{2s})^2\,(\sigma_u\,{}_{2s})^2\,(\sigma_g\,{}_{2p})^2\,(\pi_u\,{}_{2p})^4\,(\pi_g\,{}_{2p})^2$$

Ou: graficamente:

$\pi_g\,{}_{2p}$ — ↑ — ↑ —

$\pi_u\,{}_{2p}$ — ↑↓ — ↑↓ —

$\sigma_g\,{}_{2p}$ — ↑↓ —

Deste modo, o estado fundamental é um triplete $^3\Sigma_g^-$, mas são possíveis dois estados excitados correspondendo às situações

$\pi_g\,{}_{2p}$ — ↑↓ — ○ — e — ↑ — ↑ —

cada uma delas duplamente degenerada.

Dado que os electrões, nestas configurações, estão emparelhados, ambos serão singuletes com números quânticos do momento angular orbital total de 2 e 0, respectivamente (a contribuição de cada orbital $\pi$ degenerada tem sinal contrário ao da outra, isto é, + 1 e - 1). Deste modo, à primeira configuração corresponde o símbolo $^1\Delta_g$ e à segunda o símbolo $^1\Sigma_g^+$, e as suas energias relativamente ao estado fundamental são 23,4 Kcal $mole^{-1}$ para $^1\Delta_g$ e 37,5 Kcal $mole^{-1}$ para $^1\Delta_g^+$ (*).

A introdução sucessiva de electrões nos orbitais anti-ligantes ($\pi_g\,{}_{2p}$) dá origem às espécies $O_2^-$ e $O_2^{2-}$, as quais terão, logicamente, menor ordem de ligação, menor energia de ligação e maior distância internuclear.

O radical $O_2^-$ (superóxido) deverá ser, em princípio, uma base de força média (pKa em solução aquosa é 4,9 ± 0,1) completamente ionizada ao pH fisiológico.

O anião $O_2^{2-}$ (peróxido) é uma base forte (pKa em solução aquosa é 11,8) estando presente, essencialmente, no estado $H_2O_2$ ao pH fisiológico.

Pode ainda adicionar-se um electrão num orbital anti-ligante ($\sigma_u 2p$) sem cindir a ligação O-O (o que acontece adicionando o 4.º electrão ao mesmo orbital); a espécie resultante seria $O_2^{3-}$ ou, numa forma não ionizada, $H_3O_2$ ou $H_2O_2^-$ dependendo do valor do pKa respectivo e do pH do meio. Não se sabe se estas espécies têm existência real e admite-se geralmente que se dissociam em $OH^-$ e $H_2O$ ou $OH^-$ por razões termodinâmicas.

A razão da restrição cinética à redução di-electrónica do oxigénio no estado fundamental pode agora explicar-se: o $O_2$ tem dois electrões desemparelhados e a maioria das substâncias orgânicas não tem nenhum; assim, a reacção é improvável, a menos que se dê uma inversão de spin no $O_2$, o que requer energia (corresponde a ter um estado excitado que está, como se viu, num estado energético superior) e requer também tempo — cerca de $10^{-8}$ segundos, período excessivamente longo quando comparado com o tempo de vida de muitos complexos de colisão ($10^{-12}$ segundos). Assim , a probabilidade de se dar uma inversão de spin durante a colisão é realmente baixa e a reacção não se dá [4].

Esta restrição não se aplica a substâncias sem electrões desemparelhados, como o $H_2O_2$ que é, de facto, um

(*)Os sinais + e - nos estados $\Sigma$ correspondem aos casos em que a função de onda respectiva é simétrica ou anti-simétrica à reflexão num plano que contenha o eixo molecular. Configurações com 2 electrões de spin paralelo em orbitais $\pi$ ou $\delta$ originam sempre estados $^3\Sigma^-$.

poderoso oxidante, nem às reacções com electrões isolados, com átomos de hidrogénio ($H \equiv 1s^1$) ou com substâncias contendo electrões desemparelhados como, por exemplo, os metais de transição.

Assim, a química do oxigénio molecular é, essencialmente, a química das reacções de transferência sucessiva de electrões, das reacções catalisadas (por exemplo, por metais de transição e seus compostos) e das reacções envolvendo a formação de compostos de energia elevada por acção de radiações, o que deixa ainda aberto largo campo de possibilidades.

A adição sucessiva de electrões à molécula $O_2$ dá origem às espécies indicadas na Figura 1 e este aspecto está na base do papel único que o oxigénio desempenha nas reacções biológicas. Nestas reacções, o estado de oxidação $O_2^+$, obtido por remoção de 1 electrão não tem interesse em Biologia.

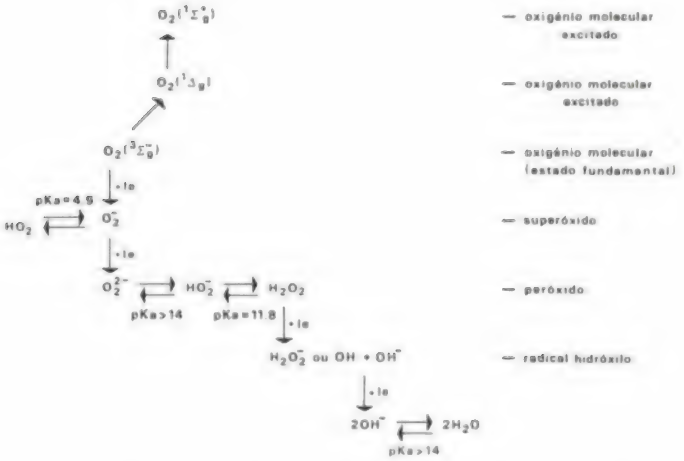



Fig. 1 - Estados do oxigénio molecular e seus produtos de redução.

Uma característica dos estados de redução obtidos é o facto de serem espécies mais activas mesmo na ausência de catalisadores, por razões termodinâmicas e cinéticas (possuem quando muito 1 electrão desemparelhado). Na verdade, como se pode apreciar no diagrama redox da Figura 2, todos os produtos de redução do $O_2$ são oxidantes fortes em solução aquosa, sendo o radical OH o mais poderoso e o mais perigoso dada a sua grande reactividade. Pode também verificar-se que o peróxido de hidrogénio $H_2O_2$ é instável em relação à dismutação em $O_2 + H_2O$ e que o superóxido é instável em relação à dismutação $O_2 + H_2O_2$.

Esta tendência é, todavia, influenciada pelo pH (menor a pH elevado[5]) e pode ser invertida em solventes apróticos (nos quais, por exemplo, o $O_2^{2-}$ reage com $O_2$ para dar $O_2^-$)[6].

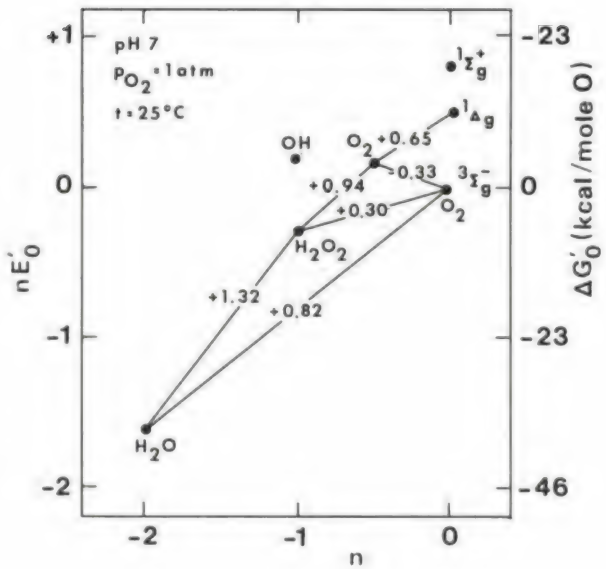



Fig. 2 - Diagrama dos estados de oxidação a pH 7 (segundo Koppenol et.al., B.B.A. **449**, 157 (1976)).

Vê-se assim que a introdução de oxigénio em biologia trouxe consigo uma série de novas possibilidades e também de novos riscos, pois se é certo que a molécula de $O_2$ está algo limitada nas suas reacções (na ausência de catalisadores apropriados), o mesmo não acontece com os seus produtos de redução, e qualquer reacção com $O_2$ implica que se considere simultâneamente o destino dos seus produtos de redução.

Para evitar a ocorrência de reacções secundárias indesejáveis, a Natureza terá tido necessidade de desenvolver processos destinados a utilizar esses produtos de redução de modo útil ou destinados a removê-los do modo mais eficiente possível. Outra possibilidade será a de impedir a sua libertação até à redução completa a $H_2O$ e conhecem-se exemplos de reacções em que este é o artifício utilizado (ver adiante).

Posto o problema nestes termos interessa agora examinar em maior pormenor alguns aspectos da química dos estados activados do oxigénio e dos seus produtos de redução, o que será feito nos parágrafos seguintes.

### 2.1 - **Os estados excitados**

Os estados excitados do oxigénio podem ser produzidos por diversos processos físicos e químicos, alguns dos quais são bastante relevantes para os sistemas biológicos em geral.

Um dos primeiros e mais bem conhecidos exemplos é o da interacção de certos corantes em estados tripleto

com $O_2$, por acção da radiação visível, tal como há já muitos anos foi sugerido por Kautsky[7].

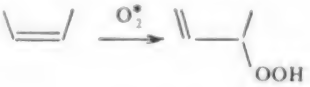
Corante (triplete) + $O_2$ (triplete) → Corante (singulete) + $O_2$ (singulete)

A energia da radiação visível seria, em princípio, suficiente para elevar a molécula de $O_2$ aos estados excitados, mas isso não é possível porque o oxigénio não absorve radiação na faixa dos comprimentos de onda correspondentes (aliás a vida na Terra seria difícil se tal acontecesse....); no entanto, certos corantes absorvem energia nesta região do espectro electromagnético e podem transferi-la para o $O_2$, o que está na base do bem conhecido efeito de "supressão" ("quenching") do $O_2$ sobre a fluorescência dos corantes.

Estes processos fotodinâmicos são importantes em biologia e conhecem-se diversos casos que se julgam envolver este tipo de excitação indirecta por fotossensitização.

A oxidação de ácidos gordos insaturados parece ser um desses exemplos; embora se trata de um mecanismo de radicais livres, o radical inicial não pode ser devido à reacção com $^3\Sigma^- O_2$ devido às restrições de spin.

A reacção de oxigénio singulete com a dupla ligação para dar um peróxido é um mecanismo aceitável:




Como sensibilizantes para esta reacção podem citar-se a clorofila nas plantas e os citocromos em animais, entre outros, e é interessante notar que a Natureza providenciou certos dispositivos protectores contra estas fotossensitizações (por exemplo, a presença de carotenóides que são "supressores" muito eficazes de $O_2$ singulete). Como exemplos práticos curiosos sabe-se que moscas alimentadas com certos corantes se tornam fotossensíveis[8] e que alguns mutantes de plantas privados de carotenóides são facilmente mortos pela luz[9].

Outra reacção de interesse biológico é a do peróxido de hidrogénio com hipoclorito em meio alcalino que produz bolhas de gás emitindo uma fluorescência vermelha. As linhas do espectro de emissão respectivo são atribuídas a transições $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ e $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ do $O_2$. O esquema reaccional provável é o seguinte:

$$HO_2^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + OH^- + O_2^*$$

Ora um dos sistemas antimicrobianos dos leucócitos polimorfonucleares (neutrófilos) é composto por mieloperoxidase (MPO), $H_2O_2$ e um cofactor oxidável como o $I^-$ e o $Cl^-$. O agente activo deste sistema, que é utilizado contra bactérias, fungos, vírus, micoplasma, etc., pode ser realmente o oxigénio excitado singulete, que se sabe ter um papel importante em outros processos microbicidas, independentes do MPO mas dependentes do oxigénio, que têm lugar nas células[10, 63].

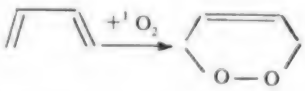
Existem, todavia, outras hipóteses, como se verá adiante, e o mais provável é que coexistam diversos mecanismos, complementares entre si, constituindo assim um verdadeiro arsenal de dispositivos de defesa contra a invasão de corpos estranhos.

Também em outras reacções, tais como as do $H_2O_2$ com $Fe^{2+}$ em solução aquosa, se liberta oxigénio e é emitida radiação luminosa, pelo que o oxigénio excitado é provavelmente um dos produtos formados, já que a reacção é bastante exergónica e proporciona a energia necessária para o efeito.

Outro processo a referir, embora não ocorra naturalmente em biologia, é a reacção do ozono ($O_3$) com o ião $Cl^-$ em solução ácida (usado em algumas estações de tratamento de esgotos), que poderá originar o oxigénio excitado como um dos produtos:

$$O_3 + Cl^- \rightarrow O_2^* + ClO^-$$

Note-se que o papel do oxigénio excitado nas reacções de interesse biológico tem sido contestado com base nos curtos períodos de vida dos estados $^1\Delta$ e $^1\Sigma^+$. Na realidade o argumento é aceitável para o estado $^1\Sigma^+$ mas não para o estado $^1\Delta$ que tem um período ("half-life") de 45 minutos em fase gasosa (pressão limite nula). Embora este período seja consideravelmente reduzido pelas condições do meio reaccional (até 2 x $10^{-6}$ seg.[11]), deve ainda ser suficientemente longo para permitir a realização das reacções, algumas das quais bem documentadas como a adição Diels-Alder a um 1,3-dieno (note-se que o estado $^1\Delta$ tem uma orbital externa desocupada e comporta-se como um electrófilo forte reagindo com moléculas contendo regiões de densidade electrónica elevada, tais como ligações duplas carbono-carbono).




Há ainda certos aspectos particulares do comportamento biológico que se julgam estar associados à produção de oxigénio excitado $O_2^*$; um deles é o fenómeno da bioluminiscência — emissão de luz por seres vivos[12] — e outro é o dos efeitos fóticos na carcinogenese, que não consideraremos aqui.

### 2.2 - **Os produtos de redução**

Não existe qualquer dúvida sobre o facto de tanto o ião superóxido $O_2^-$ como o peróxido de hidrogénio $H_2O_2$ poderem ser gerados em sistemas biológicos e há uma forte probabilidade de que também o radical $OH^-$ tenha um papel importante em tais sistemas.

Como estes produtos são, por si só ou devido às espécies que podem originar, substâncias agressivas, foi necessário desenvolver sistemas de defesa contra os mesmos, de modo a eliminá-los ou utilizá-los em benefício próprio.

Examinaremos em seguida alguns aspectos específicos da química de cada uma destas espécies

a) *Superóxido* - $O_2^-$

A ocorrência deste radical tem sido referida e demonstrada em diversos processos físicos (redução catódica do oxigénio, fotólise, radiólise, ultrasonicação da água, etc.) e em processos químicos (redução de $O_2$ por carbaniões, corantes reduzidos, flavinas, catecolaminas, tiois, etc.)[13].

De especial interesse se reveste a produção de $O_2^-$ na reacção do $O_2$ com diversos substratos na presença de várias enzimas — v. Tabela II — ou na oxidação espontânea de certas proteínas e outros compostos biológicos, tais como a hemoglobina, a mioglobina, as ferredoxinas reduzidas, a epinefrina, a 8-hidroxidopamina, etc.

O radical pode ser detectado por meios espectroscópicos (espectroscopia no U.V., ressonância paramagnética electrónica, espectrometria de massa) ou por meios electroquímicos (condutimetria, polarografia, voltametria cíclica).

A inibição das respectivas reacções na presença de superóxido dismutase é também utilizada como meio de detectar a ocorrência desta espécie.

O radical $O_2^-$ deveria ser bastante agressivo devido à sua natureza e elevado potencial redox (o valor de $E^o$ a pH 7 para o sistema $HO_2^{\cdot}/H_2O_2$ é + 1,15V), mas diversas indicações sugerem que não é realmente assim e que, provavelmente, o $O_2^-$ não actua directamente como oxidante, sendo talvez antes o percursor de um oxidante mais potente cuja geração depende da presença simultânea de $H_2O_2$[13]. Note-se, aliás, que estudos recentes em solventes não aquosos — que melhor simularão os meios reacionais para certas reacções biológicas, por exemplo as reacções de membrana e as que se dão em bolsas enzimáticas hidrófobas — parecem demonstrar que o superóxido não se comporta como oxidante em tal meio e sim como um redutor moderado, como o ião ditionito[14, 15].

Por outro lado, embora o pKa da espécie $HO_2^{\cdot}$ seja, como vimos, 4,9 ± 0,1, o ião $O_2^-$ comporta-se como uma base forte, o que é devido à ocorrência simultânea das reacções[16]:

$$O_2^- + H_2O + e \rightleftharpoons HO_2^- + OH^- \qquad E^{o\prime} = -0{,}08\ V$$

$$O_2 + e \rightleftharpoons O_2^- \qquad E^{o\prime} = 0{,}58\ V$$

originando o seguinte equilíbrio:

$$2\,O_2^- + H_2O \rightleftharpoons O_2 + HO_2^- + OH^-, \text{ sendo } K = 2{,}5 \times 10^8$$

Isto é, a dismutação espontânea do superóxido implica também que o ião $O_2^-$ possa desprotonar ácidos muito fracos tal como o faria uma base forte conjugada de um ácido com pKa da ordem de 23 (admitindo pKa ~ 15 para a água)[14].

Já por originar a formação de peróxido de hidrogénio (fig. 1), já pela possibilidade adicional da chamada reação de Haber-Weiss[17] em que o radical $OH^{\cdot}$ é originado segundo o esquema

$$H_2O_2 + O_2^- \xrightarrow{cat.} OH^- + OH^{\cdot} + O_2$$

é evidente que a ocorrência do $O_2^-$ em meios biológicos constitui um risco que a Natureza teve de enfrentar.

A solução encontrada foi reduzir a concentração de superóxido a níveis tão baixos quanto possível, quer catalisando a reacção de dismutação com superóxido-dismutases (enzimas de Cu/Zn, Fe e Mn), quer decompondo o peróxido de hidrogénio por meio da catalase (uma ferro-enzima), ou ainda utilizando este último composto como agente de peroxidação em reacções catalisadas por peroxidases (também normalmente ferro-enzimas). Qualquer radical $OH^{\cdot}$ que possa formar-se é também sequestrado por sistemas adequados, como se verá adiante.

Do que se disse é fácil concluir que a acção do superóxido em sistemas biológicos é matéria controversa e discutível, já que se torna difícil discernir qual o agente directamente responsável pelas reacções observadas, mas não há dúvida que é uma espécie formada em diversas circunstâncias e a sua presença constitue um risco que a Natureza teve que enfrentar criando mecanismos de defesa apropriados. Entre as reacções estudadas, podem citar-se, sem preocupações de exaustão do assunto, o ataque directo ou secundário do DNA de vírus[18], a despolimerização de polissacáridos como os ácidos hialurónico e algínico[19], a destruição de células[20], a iniciação da peroxidação de lípidos insaturados[21], etc., o que dá uma ideia da necessidade de eliminação desta substância dele-

TABELA II

Enzimas que catalisam reacções que produzem $O_2^-$, $H_2O_2$ ou $H_2O$ na redução do oxigénio molecular

| Produção de $O_2^-$ | Produção de $H_2O_2$ | Produção de $H_2O$ |
|---|---|---|
| Xantina oxidase(*) | Glucose oxidase | Tirosinase |
| Aldeído oxidase | L-Aminoácido oxidase | Lacase |
| Desidrogenases contendo flavina reduzida(*) | Uricase | Ascorbato oxidase |
| | Monoamina oxidase | Ceruloplasmina |
| Autoxidação de hemoglobina, mioglobina, ferredoxinas, etc. | Lactato oxidase | Citocromo-c oxidase |
| | Galactose oxidase | |
| | Sulfito oxidase | |

(*) Poderão produzir $H_2O_2$ por dismutação de $O_2^-$

téria, como acima se referiu (para maiores pormenores consulte-se a referência 13 e outros trabalhos de I. Fridovich, referências 22 a 25).

b) *Peróxido de hidrogénio* - $H_2O_2$

O peróxido de hidrogénio é um poderoso oxidante ($E^o$ a pH 7 para o sistema $H_2O_2/H_2O$ é + 1,36 V) ainda que um tanto lento nas suas reacções[4]. É portanto uma substância prejudicial para sistemas biológicos, directamente ou em virtude de reacção com outras espécies, como o ião superóxido[17] ou com halogenetos em meio alcalino (produção de $ClO^-$ e oxigénio excitado $O_2^*$), o que é aproveitado positivamente em sistemas microbicidas. O peróxido de hidrogénio é produzido em muitas reacções biológicas, particularmente nas em que intervêm enzimas de cobre com um átomo de metal por molécula — ver Tabela III.

TABELA III

Cupro-enzimas e formação de $H_2O_2$ ou $H_2O$

| Cupro-enzima ou sistema | N.º de átomos de Cu/mole | Produto da reacção com $O_2$ |
|---|---|---|
| Galactose-oxidase | 1 | $H_2O_2$ |
| Diamina-oxidase | 1 | $H_2O_2$ |
| Cu(II)-ascorbato | 1 | $H_2O_2$ |
| Cu(II)-p-fenilenodiamina | 1 | $H_2O_2$ |
| Cu(II)-uricato | 1 | $H_2O_2$ |
| Monoamina-oxidase | 4 | $H_2O$ |
| Tirosinase | 4 | $H_2O$ |
| Lacase | 4,6 | $H_2O$ |
| Dopamina $\beta$-hidroxilase | 4,7 | $H_2O$ |
| Ascorbato-oxidase | 8 | $H_2O$ |
| Ceruloplasmina | 7 | $H_2O$ |

A razão da lentidão das reacções com $H_2O_2$ deriva de se tratar de processos envolvendo 2 electrões; assim, essas reacções só se dão com velocidades apreciáveis se a concentração de $H_2O_2$ for elevada, em geral superior à que é possível encontrar em meios biológicos. Por outro lado, a Natureza desenvolveu sistemas destinados a reduzir essa concentração (catalase, peroxidases) pelo que os riscos associados à sua presença deverão resultar sobretudo de reacções secundárias envolvendo a formação do radical $OH^{\cdot}$, oxigénio excitado $O_2^*$ ou espécies de potencial redox elevado como $ClO^-$ ou outras.

As reacções catalisadas pela catalase[26] e peroxidases[27] são, respectivamente,

$$H_2O_2 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{catalase}} O_2 + 2H_2O$$

$$H_2O_2 + AH_2 \xrightarrow{\text{peroxidase}} A + 2H_2O$$

As velocidades destas reacções são extremamente altas confirmando a necessidade de eliminar esta substância ou de a utilizar sem causar novos riscos, como acontece na fagocitose (ver adiante).

Estudos recentes em solventes não aquosos indicam a ocorrência da reacção

$$H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow O_2^- + (OH^{\cdot}) + H_2O$$

obtendo-se produtos de oxidação do solvente pelo radical $OH^{\cdot}$[15,28]. Esta reacção pode ser significativa em sistemas biológicos, designadamente nas regiões hidrófobas das bio-membranas, podendo constituir até um risco mais sério que o derivado da possibilidade de ocorrência da reacção de Haber-Weiss[17].

c) *Radical hidroxilo* - $OH^{\cdot}$

Não há qualquer evidência experimental para a ocorrência do radical $OH^{\cdot}$ proveniente da redução directa do $O_2$ por adição sucessiva de electrões. Em geral o processo continua até à redução completa a $H_2O$ sem libertação dos intermediários na reacção.

No entanto, este radical pode também ser gerado por reacções secundárias, como a reacção de Haber-Weis catalisada por metais e a dismutação do $H_2O_2$ em meio aprótico, pelo que há sempre uma certa probabilidade, embora baixa, de o mesmo ser produzido e de escapar dos dispositivos protectores, iniciando reacções em cadeia ou reacções simples altamente prejudiciais; a formação de epóxidos cancerígenos com hidrocarbonetos aromáticos é um exemplo e o ataque do DNA é outra possiblidade. Na realidade é difícil, dada a sua extrema reactividade, dispor de sistemas protectores eficientes para "sequestrar" este radical. Algumas substâncias poderão, todavia, ter esta função: uma delas é a vitamina E ($\alpha$-tocoferol) associada de algum modo à glutationa-peroxidase, uma enzima contendo selénio[29].

Pensa-se que este sistema tem uma acção protectora contra efeitos oxidantes prejudiciais às bio-membranas e é possível que doenças tão diferentes como o artritismo[30], o cancro[31] e até o próprio envelhecimento[32] estejam relacionadas com alterações oxidativas das membranas biológicas, sendo este o princípio unitário que está na base da série de sistemas protectores para obstar aos possíveis danos resultantes de oxidações.

Não será também esta a razão da defesa intransigente da ingestão de doses macissas de vitamina C (um redutor) feita por Linus Pauling e apoiada por alguns estudos clínicos[33] ?

## 3 - O OXIGÉNIO E A EMERGÊNCIA DE SISTEMAS DE POTENCIAL REDOX ELEVADO

A acumulação de oxigénio na atmosfera, em presença da água, alterou o potencial redox dominante que passou de valores associados com os sistemas $H_3O^+/H_2$ ($E^{o'} = -0,4$ V) e $S^o/SH_2$ ($E^{o'} = \sim 0,0$ V) a valores determinados pelo sistema $O_2/H_2O$ ($E^{o'} = 0,8$V).

Naturalmente, em tais condições, diversos elementos em espécies químicas mudaram o seu estado de oxidação, surgindo novas espécies até então impossíveis de obter por meios químicos. Parte do amoníaco, por exemplo, terá sido oxidado a óxidos de azoto NO e $NO_2$, que, em presença da água, deram lugar à formação de nitritos e nitratos; o ferro metálico e o ião $Fe^{2+}$ deram origem a compostos de $Fe^{3+}$, designadamente ao óxido $Fe_2O_3$ (recordar a formação dos "mantos vermelhos de ferro" — "red iron bands"); o mesmo aconteceu com diversos outros metais e também com os não metais, que formaram espécies de número de oxidação mais elevado — $SO_2$, $SO_3$, $ClO^-$, etc. — as quais, em presença da água, deram origem aos ácidos e sais correspondentes.

Muitas destas espécies são também prejudiciais para os seres vivos (recordar que várias delas são hoje usadas como antisépticos e desinfectantes) e, necessariamente, tiveram de ser criados mecanismos de adaptação e defesa para assegurar a sobrevivência num meio ambiental adverso. Uma vez mais, algumas foram utilizadas para fins diversos (note-se que são fontes potenciais de energia, como o próprio oxigénio, e são também potenciais sistemas defensivos contra corpos estranhos e invasores), mas sendo oxidantes fortes, o seu uso em biologia é limitado a estes aspectos.

Os não metais que intervêm em reacções biológicas de oxidação-redução são os derivados do enxofre e do selénio, comparativamente mais fracos sob este ponto de vista, bem como o carbono, com vários sistemas facilmente interconvertíveis entre si a baixos valores de $E^{O'}$, mas também o azoto, no processo de fixação de $N_2$ e captura de $NO_3^-$, e os halogéneos $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$ em casos especiais.

A Figura 3, diagrama dos estados de oxidação dos não metais a pH 7, ilustra claramente as observações feitas e evidencia um aspecto importante: os não metais usados em reações redox originam espécies em que o estado de oxidação varia em geral de **duas** unidades, isto é, intervêm em reacções redox com transferência de 2 electrões. Outra observação, derivada também da análise da Figura 3, é que os elementos boro, silício e fósforo só se podem encontrar em sistemas biológicos nos estados de oxidação mais elevados na forma de borato, silicato e fosfato, não podendo assim intervir em reacções redox.

Em relação aos metais usados em biologia poderão fazer-se observações análogas: alguns deles terão um estado de oxidação fixo e único e outros apresentarão uma série de estados possíveis envolvendo transferências sucessivas de **um** electrão.

Há, contudo, que ter em atenção o facto de os iões metálicos formarem complexos com ligandos orgânicos e inorgânicos, o que poderá alterar consideravelmente os valores do potencial redox dos sistemas em que tal ocorra — ver adiante. O próprio ião hidróxido, proveniente da água, é um ligando que forma complexos bastante estáveis e precipitados muito pouco solúveis com os elementos de transição, principalmente quando no estado de oxidação +3.

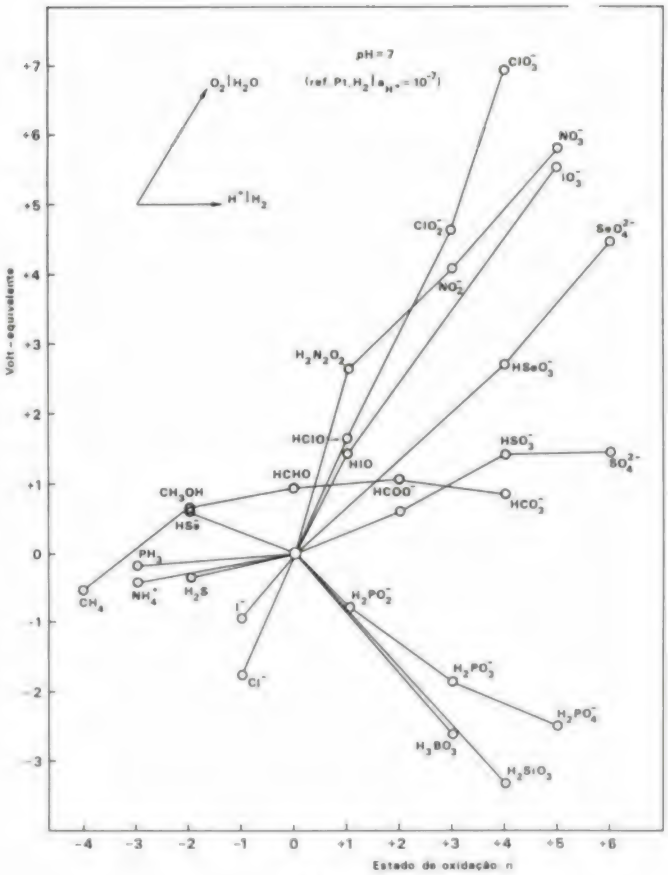



FIG.3
Diagrama dos estados de oxidação para os principais não-metais

Nestas condições, os valores de potencial redox ao pH fisiológico dos sistemas envolvendo iões de transição diferirão bastante dos potenciais redox normais desses mesmos sistemas, que se referem a um meio ideal de actividade hidrogeniónica unitária, isto é, a pH=O.

Na Figura 4 apresenta-se o diagrama dos estados de oxidação dos metais biológicos a pH=7 (no qual, à semelhança do anterior, se considera o eléctrodo de referência também a pH=7 para facilitar comparações; o potencial redox do sistema $H_3O^+ / H_2$ é O e não -0,4) e nela se poderão confirmar algumas das observações anteriores.

Assim, a Figura mostra que os metais alcalino-terrosos só podem ocorrer em solução aquosa no estado de oxidação +2, tal como o zinco; os metais alcalinos — não representados — só podem ocorrer nos estados de oxidação +1. Quanto aos elementos de transição são possíveis vários estados, mas exceptuando o vanádio, o crómio e o molibdénio, para os quais os potenciais redox dos sistemas $M^{3+}/M^{2+}$ são negativos, não parece possível, na ausência do oxigénio, obter estados de oxidação superiores a +2. Deste modo, a ocorrência de $V^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Mo^{3+}$ e até Mo(IV) é independente da presença daquela substância, mas já a ocorrência de espécies como $VO^{2+}$, $Mn^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$, $Cu^{2+}$ e até $Cu^+$ só se tornou possível após a sua acumulação na atmosfera na sequência da generalização dos processos fotossintéticos.

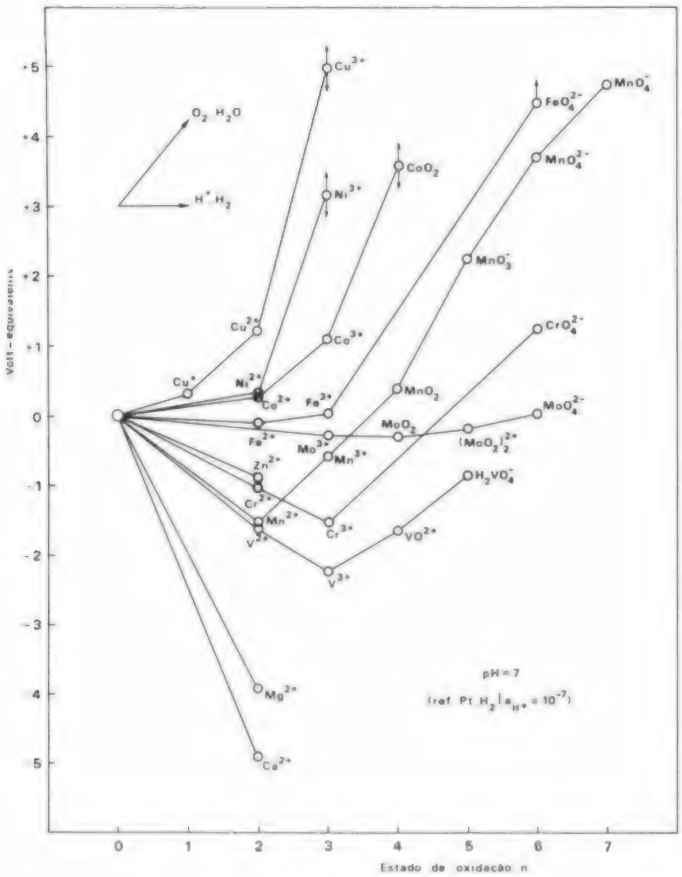



FIG. 4
Diagrama dos estados de oxidação para os principais metais

Note-se que em alguns casos, os potenciais dos sistemas $M^{3+}/M^{2+}$ são próximos ou superiores aos do sistema $O_2/H_2O$, tornando a oxidação ao estado $M^{3+}$ mais difícil ou impossível a menos que esteja presente um complexante forte daquele estado que faça baixar ainda mais o potencial redox. Este pode até tornar-se negativo (ver a Tabela XI), o que implica a possibilidade de ocorrência dos estados $M^{3+}$ mesmo em meio redutor. Alguns autores[34] pretendem que este efeito de complexação pode levar a que se possa ter também Cu(III) em sistemas biológicos com o metal ligado a polipeptídeos com grupos NH ionizados, isto é $N^-$; esta proposta carece, quanto a nós, de demonstração experimental mais convincente e o mesmo se diz quanto à possível ocorrência de Ni(III) em certas hidrogenases bacterianas que tem sido admitida por outros investigadores[78].

De acordo com o diagrama dos estados de oxidação, a espécie $CrO_4^{2-}$ é também possível a pH 7, mas os dados conhecidos não confirmam a sua presença em sistemas biológicos. O ferro, o manganês e o cobalto podem também ocorrer em espécies com estado de oxidação superior a +3, mas nestes casos, por razões termodinâmicas, ligados a oxigénio (por exemplo o ião ferrilo $FeO^{2+}$, que não figura no diagrama por falta de dados para o ião livre).

Os problemas que se terão posto aos sistemas biológicos relativamente aos metais derivam pois do aparecimento destas espécies mais oxidadas e a resposta dada pela Natureza foi a utilização das mesmas em proveito desses sistemas, para reacções redox envolvendo normalmente a transferência de um electrão (o que os não metais não fazem). Apenas num dos casos (molibdénio) parece haver transferência de 2 electrões, mas nenhum não metal poderia substituir este elemento nas reacções em que o mesmo participa (fixação do $N_2$, por exemplo), já que envolveriam ligações impossíveis entre não metais; exceptua-se o caso do selénio, que se deverá ligar a enxofre, e portanto um não metal, mas a variação do estado de oxidação do Se, neste caso, deve ser apenas de uma unidade[60].

Por outro lado, estas espécies contendo metais de transição, envolvidas em sistemas de potencial redox elevado, não sofrendo de restrições cinéticas em relação a reacções com o oxigénio e podendo, em alguns casos, combinar-se com este de forma reversível, fornecem um excelente meio para lidar com o próprio oxigénio e seus produtos de redução.

As reacções com este podem ser tais que não dêem lugar a variações de energia muito elevadas, possibilitando melhores rendimentos de captação energética e menores perdas absolutas na forma de calor, o que poderia até originar a "morte térmica" dos sistemas onde se verificasse caso não houvesse um cuidadoso balanço nos potenciais redox dos sistemas envolvidos.

Vê-se assim que a introdução do oxigénio em biologia trouxe consigo uma extensão da química das espécies já existentes e também uma nova química, desconhecida até então, com novas espécies que a biologia passou a utilizar.

Concomitantemente expandiu-se a necessidade de desenvolvimento de catalisadores adequados para canalisar as reacções redox possíveis no sentido desejado e com velocidades convenientes, normalmente baseados em metais de transição ou em certos não metais, como o selénio.

Verifica-se, todavia, um elevado grau de especificidade na utilização de cada um desses metais ou não metais e põe-se o problema de saber se essa especificidade é acidental ou é uma característica requerida para maior eficiência em cada tipo de reacção.

A análise deste problema é o objectivo da segunda parte das presentes considerações e será feita de dois ângulos complementares:

a) Inspecção dos mecanismos das reacções biológicas envolvendo o uso do oxigénio (ou dos seus produtos de redução), tentando deduzir os seus requisitos essenciais.
b) Exame das propriedades dos metais dos catalisadores (enzimas) utilizados nestas reacções, tentando justificar as condições que terão presidido a sua escolha de modo a satisfazer os requisitos acima referidos.

## 4 - REACÇÕES BIOLÓGICAS ENVOLVENDO OXIGÉNIO OU OS SEUS PRODUTOS DE REDUÇÃO

Uma apreciação geral das reações biológicas em que o oxigénio intervém directa ou indirectamente, permite agrupá-las do seguinte modo:

a) Reacções relativas à produção e captação de energia
b) Reacções envolvidas em mecanismos defensivos (desintoxicação, formação de polímeros protectores e destruição de corpos estranhos, vírus ou bactérias)
c) Reacções de síntese de novos metabolitos.

Concomitantemente, há que considerar também as questões relativas à captação, armazenagem, transporte e retenção ou libertação do oxigénio e dos seus produtos de redução, bem como a própria produção de $O_2$ por fotoxidação da água.

Na Tabela IV apresenta-se uma série de exemplos gerais de reações biológicas que se enquadra no conjunto acima referido, bem como os metais que participam nos catalisadores conhecidos para as mesmas. De acordo com a natureza das referidas reacções apontam-se também os produtos intermediários prováveis e alguns requisitos que parecem dever ser obedecidos para o funcionamento correcto dos respectivos catalisadores.

TABELA IV

**Catalisadores para reacções biológicas envolvendo oxigénio ou os seus produtos de redução**

| Reacções | Requisitos (intermediários | Metais usados |
|---|---|---|
| Captura de $O_2$ | Complexo M-$O_2$ | Fe (hemoglobina, hemeritrina); Cu(hemocianina) |
| Redução de $O_2$ a $H_2O$ | Complexo inicial $MO_2$; MO? retenção dos produtos | Fe, Cu (citocromo oxidase) |
| Evolução de $O_2$ a partir de $H_2O$ | Complexo $MO_2$ instável; MO ? | Mn (ligandos desconhecidos) |
| Redução de $O_2$ a $H_2O$ e oxidação de RH | Complexo $MO_2$; retenção de produtos; multicentro | Fe, Cu(lacase) |
| Redução de $O_2$ a $H_2O$ e inserção de O | Complexo $MO_2$; MO relativamente estável | Fe(citocromo P-450) |
| Inserção de $O_2$ | Complexos $MO_2$ e MR(?) | Fe, Cu(triptofano-2,3-dioxigenase) |
| Disproporcionação de $O_2^-$ | Complexo $MO_2^-$ | Fe, Cu, Mn (superóxido dismutases) |
| Disproporcionação de $O_2^-$ | Complexo $MO_2H^-$; MO relativamente estável | Fe (catalase e perodase) |
| Oxidação de aminas | Aminocomplexos(?); $MO_2$? | Cu(monoamina oxidase |
| Oxidação de tióis | ? | Se(glutationa peroxidase) |

O conjunto complexo de possibilidades reaccionais, as diferentes funções que cada metal pode desempenhar de acordo com o catalisador de que faz parte, e até a grande semelhança de catalisadores usados em reacções bastante diferentes torna difícil uma abordagem sistemática do problema; poderá, todavia, ser de algum interesse estudá-lo novamente de dois ângulos: o dos requisitos teoricamente previsíveis para os diferentes tipos de reacção (Tabela IV) e o das funções possíveis para cada metal. Para este efeito, apresenta-se, na Tabela V, uma tentativa de classificação das reacções envolvendo oxigénio, referindo o tipo de proteínas (ou enzimas) envolvidas, a função geral dessas proteínas (ou enzimas) e exemplos concretos das mesmas.

TABELA V

**Reacções com o oxigénio em sistemas biológicos**

| Reacção principal | | Tipo de proteína ou de enzima | Classificação ou função | Exemplo |
|---|---|---|---|---|
| Adição | | Fe - proteínas<br>Cu - proteínas | Captura, Transporte e Armazenagem | Hemoglobina, Mioglobina<br>Hemocianina |
| Inserção | Inserção de $O_2$ | Enzimas mistas de ferro(hemo) e cobre.<br>Ferro-enzimas (não hemo). | Dioxigenases | Triptofano-2,3-dioxigenase<br>Catecol dioxigenases (intradiol e extradiol) |
| | Inserção de O | Hemo-enzimas<br>Cupro-enzimas<br>Flavo proteínas externas<br>Enzimas requerendo pterina | Mono-oxigenases (hidroxilases ou oxidases de função mista) | Citocromo P-450<br>Tirosinases (monofenolase), quercetinase, dopamina $\beta$-hidroxilase<br>Salicilato l-mono-oxigenase, p-hidroxibenzoato hidroxilase<br>Fenilamina hidroxilase, L-tirosina hidroxilase |
| Transferência electrónica | Redução a $O_2^-$ | Enzimas mistas com Fe/S, Mo e flavinas<br>Vários outros casos | Oxidases | Xantina-oxidase, Aldeído-oxidase<br>Autoxidação da hemoglobina, da mioglobina, das ferredoxinas, das flavinas reduzidas, das hidroquinonas, etc. |
| | Redução a $H_2O_2$ | Enzimas de cobre<br>Flavo-proteínas internas | Oxidases | Uricase, L-aminoácido oxidases<br>Lactato oxidase (oxigenase) |
| | Redução a $H_2O$ | Enzimas de cobre<br>Enzimas mistas de cobre e ferro (hemo) | Oxidases | Tirosinases (difenolases)<br>Lacase, Polifenoloxidases<br>Citocromo c-oxidase, Ascorbato oxidase |

Semelhantemente, na Tabela VI, apresenta-se uma tentativa de classificação análoga para as enzimas que catalisam reacções envolvendo os produtos de redução do oxigénio.

Vê-se, nestas tabelas, que existe um certo grau de especialização para as funções desempenhadas pelas diferentes enzimas. Assim, proteínas contendo o ferro(II)-hemo são utilizadas como transportadoras de oxigénio ou em reacções de hidroxilação, quando se dá a inserção de um átomo de oxigénio no substrato e o outro é reduzido a $H_2O$. São também usadas como sistemas de transferência electrónica (caso dos citocromos, por exemplo) em reacções em que o $O_2$ é o oxidante terminal, não se tratando, neste caso, de reacção directa com o $O_2$.

Para a inserção da molécula $O_2$ bem como para reacções em que o $O_2$ é totalmente reduzido a $H_2O$ existem enzimas contendo simultâneamente o ferro-hemo e cobre, sugerindo a necessidade de mais do que um centro activo, talvez para assegurar a retenção dos produtos de redução intermediários até à completa conversão em água.

Enzimas de ferro não incorporado no hemo parecem ter um papel directo apenas no caso da catecol dioxigenase que faz um ataque numa dupla ligação inserindo a molécula $O_2$; causa alguma surpresa não ser seguido aqui o esquema geral e o problema mantém-se por esclarecer embora tenha vindo a ser intensamente investigado[35].

TABELA VI

**Reacções com os produtos de redução do oxigénio em sistemas biológicos**

| Espécie | Reacção principal | Enzima | Função | Exemplos |
|---|---|---|---|---|
| Superóxido $O_2^-$ | Dismutação: $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow O_2 \cdot H_2O_2$ $2O_2^- \cdot H_2O \rightarrow O_2 \cdot HO_2^- \cdot OH^-$ | $Cu^{2+}/Zn^{2+}$-enzima $Fe^{3+}$-enzima $Mn^{3+}$-enzima | Eliminação (redução do nível de $O_2$) | Superóxido dismutases |
| Peróxido $H_2O_2$ | Activação de $H_2O_2$: $H_2O_2 \cdot AH_2 \rightarrow A \cdot 2H_2O$ (produtos secundários: $O_2^-$, OH, $O_2^*$, radicais, compostos clorados, etc.) | $Fe^{3+}$-enzima | Eliminação $H_2O_2$; oxidação de substratos (sem inserção de oxigénio) incluindo halogenetos; processos fagocíticos (contra corpos estranhos, vírus e bactérias) | Mieloperoxidases. Lactoperoxidases Cloroperoxidases, etc. |
| | | Se-enzima | | Glutationa peroxidase |
| | | V-enzima | | Bromoperoxidase (em algas castanhas) |
| | Dismutação: $2H_2O_2 \rightarrow O_2 \cdot 2H_2O$ | $Fe^{3+}$-enzima | Eliminação de $H_2O_2$ | Catalase |
| Radical OH | Diversas reacções de oxidação | Vitamina E(?) (+Se-enzima) | Antioxidante (sequestro de OH(?) e diminuição das probabilidades de sua formação) | Vitamina E + glutationa peroxidase |

As outras ferro-enzimas existentes não participam de reacções directas com o oxigénio (e algumas tem até que ser protegidas contra ele, como as ferredoxinas) servindo antes de elos em cadeias de transferência electrónica. Este deve também ser o caso da xantina-oxidase, por exemplo, na qual o centro activo é, provavelmente, o grupo flavina.

As flavoproteínas estão normalmente envolvidas em reacções de transferência de 2 electrões levando à formação de $H_2O_2$, mas a redução a $O_2^-$ ocorre com as enzimas mistas contendo flavina-ferro/enxofre-molibdénio, designadamente a xantina-oxidase.

Quanto às cuproenzimas, a sua função é quase tão geral como a das ferro-enzimas: transporte de $O_2$, inserção de $O_2$ (enzimas mistas de ferro e cobre), inserção de O e transferência electrónica com redução a $H_2O_2$ e $H_2O$, sendo de notar que, neste último caso, as enzimas correspondentes são multicêntricas. O mesmo acontece, aliás, para a cupro-proteína transportadora de oxigénio, a hemocianina, que tem cerca de 300 átomos de cobre por molécula (peso molecular da ordem de 9 000 000). Cada par de átomos de cobre (I) capta uma molécula de $O_2$, levando a um estado formal de peróxido Cu(II)-$O_2^{2-}$-Cu(II). Cada átomo de cobre está ainda ligado a três grupos imidazol numa disposição de coordenação aproximadamente tetraédrica[36].

Examinando agora as enzimas que catalisam a dismutação do superóxido $O_2^-$ (superóxido dismutases) e do peróxido de hidrogénio (catalase), ou que catalisam a utilização deste último composto (peroxidases), verifica-se que no primeiro caso se encontram enzimas contendo cobre (e zinco), ferro (III) ou manganês (III), enquanto que para a decomposição ou utilização do peróxido de hidrogénio se utilizam enzimas contendo ferro (III) ou, mais restritamente, selénio e vanádio.

Não nos alongaremos mais em especulações sobre as analogias relatadas, mas interessa focar alguns aspectos particulares.

Primeiro deve notar-se que as distâncias metal-metal em algumas destas enzimas (por exemplo, a lacase) são da ordem dos 10 Å ou superiores. Isto parece indicar que a ligação do oxigénio em ponte é bastante improvável (não é o caso da citocromo-oxidase em que a distância de um ferro-hemo (cit. $a_3$) a um centro de cobre ($Cu_B$) é de 3,4 Å, o que possibilita a ligação do $O_2$ em "ponte")[37].

Em segundo lugar há bastante evidência experimental para a formação de intermediários oxigenados nas reacções de várias das enzimas indicadas.

Supõe-se que, em geral, a molécula de $O_2$ se liga aos estados reduzidos do metal activo, ficando com um estado de oxidação "formal" correspondente a superóxido, isto é, M-$O_2^-$, com o metal concomitantemente oxidado de uma unidade. Em alguns casos este intermediário foi confirmado por reconstituição da enzima oxidada à qual foi adicionado superóxido[22].

Nestas condições, a forma "activa" da enzima é a que envolve o ião superóxido ligado, e é em relação a ela que haverá que raciocinar e não em termos do potencial redox da enzina "livre". Acreditamos que nestas condições o valor de $E^o$ a pH 7, de tais enzimas, pode ser bastante superior, talvez cerca de +1 V, da ordem da grandeza dos valores para os pares $O_2^-/H_2O_2$ e $H_2O_2/H_2O$[38]. Se assim não for, torna-se difícil compreender a facilidade com que dão certas reacções típicas, como por exemplo, a oxidação de hidrocarbonetos saturados, catalisada pelo citocromo P-450, e muitas outras. No caso da citocromo-oxidase e da hemocianina, por exemplo, em que o oxigénio se liga em ponte, admite-se também um estado formal de peróxido, com os metais num estado de oxidação aumentado de uma unidade.

Um ponto há ainda que acrescentar a estas considerações gerais, retomando o que já antes se afirmou. Muitas das reacções biológicas em que estamos interessados processam-se na realidade em meio hidrófobo e não em meio aquoso: ou são reacções que têm lugar nas biomembranas ou em bolsas enzimáticas às quais a água não tem acesso, portanto com características que podem ser simuladas (mas só até certo ponto) usando solventes orgânicos apolares. Nestas condições os valores de $E^o$ ou $E^{o\prime}$ referentes a sistemas aquosos são apenas aproximados e haverá que ter em mente que as condições reais podem afastar-se, por vezes substancialmente, das deduções especulativas baseadas em tais valores.

Feitas estas observações de caracter geral, examinemos agora em maior pormenor as diferentes reacções com o oxigénio do ponto de vista do seu tipo, tentando deduzir os requisitos que devem ser obedecidos em cada caso.

a. *Fixação, transporte e armazenagem*

Os pequenos organismos primitivos não necessitavam de qualquer espécie de sistema de fixação e transporte de oxigénio, pois este podia atingir os locais em que era requerido por simples contacto e difusão.

A complexidade dos organismos biológicos actuais (originada pela separação de funções, tornada necessária por economia de recursos e por maior segurança contra reacções químicas adversas) determina que o oxigénio de que necessitam seja captado num local diferente daquele em que é utilizado.

Há pois que dispor de processos que permitam fixar aquele gás de forma reversível, isto é, que permitam captá-lo e transportá-lo sem perdas, libertando-o facilmente quando necessário.

Como se viu antes, o processo é assegurado por certas proteínas de ferro e de cobre e a sua reacção base é:

$$M + O_2 \underset{\text{controlado}}{\overset{\text{rápido}}{\rightleftarrows}} MO_2$$

TABELA VII

**Modelos químicos para fixação de $O_2$**

| Metal | Modelo | Referência |
|---|---|---|
| Cobalto | Complexos pentacoordenados de cobalto com ligandos azotados | 39 |
| Ferro | Principalmente complexos de porfirinas | 39 |
| Manganês | Alguns complexos de porfirinas, de tert-butilcatecolato e de fosfinas | 39, 40, 41 |
| Cobre | Alguns complexos diméricos e de imidazol | 42 |
| Titânio | Complexo de porfirina | 43 |
| Vanádio | Complexo de tert-butilcatecolato | 44 |
| Crómio | Complexos de porfirinas | 45 |
| Ruténio e outros metais | Complexos de porfirinas | 46 |

Conhecem-se diversos "modelos químicos" para este tipo de reacções, envolvendo metais biológicos e não biológicos — ver Tabela VII.

Em biologia, porém, como se viu, a fixação (e o transporte) de $O_2$ é feita só por complexos de ferro e de cobre: a hemoglobina, a leghemoglobina e a mioglobina (um só centro de Fe), a hemocianina (dois centros de Cu) e a hemeritrina (dois centros de Fe). Discutiremos adiante algumas das razões possíveis que levaram a esta selecção, limitando-nos aqui a anotar que nenhum sistema é perfeito e que mesmo os compostos seleccionados não conseguem evitar que se dê uma certa oxidação durante o processo de fixação e transporte, podendo libertar-se $O_2^-$ (que pode por seu lado, originar peróxido e eventualmente o radical $OH^\cdot$). Por esta razão os glóbulos vermelhos possuem superóxido-dismutases e catalase, sendo mesmo assim renovados a uma taxa extremamente elevada para evitar que circulem defeituosos, dando origem a anomalias, ou a que levem espécies indesejáveis aos locais irrigados pelo sangue (a vida média dos glóbulos vermelhos é de 120 dias).

b) *Produção e captação de energia*

Os sistemas biológicos são, essencialmente, sistemas redutores que produzem e captam energia a partir de reacções de oxidação exergónicas, as quais envolvem o oxigénio como receptor terminal de electrões.

Idealmente o produto final deve ser a água e os produtos de redução intermediários não deverão ser libertados até à redução completa.

Ter-se-á portanto

$$O_2 + 4\ H\ (\text{hidrogénio combinado}) \rightarrow 2\ H_2O$$

sendo o hidrogénio obtido de um doador adequado ($2\ RH_2 \rightarrow 2\ R + 4\ H^+ + 4e$).

Claro que o sistema deverá estar acoplado a outros que permitam a síntese de ATP (fosforilação oxidativa) de modo a armazenar parte considerável da energia produzida, o que implica um processo gradual em vários estadios para possibilitar o aproveitamento máximo da reacção global de oxidação.

Como a abstração de hidrogénio deve dar-se a potencial baixo e a redução do oxigénio deve dar-se a potencial alto (inicial), o processo tem que se efectuar em pelo menos duas sedes: uma onde se dá a abstracção de protões (e electrões), catalisada por uma enzima contendo um metal $M_1$, e outra onde se dá a redução do $O_2$ até formação de $H_2O$, catalisada por enzima contendo um metal $M_2$.

O salto de potencial de $M_1$ a $M_2$ é repartido por sistemas intermediários de potencial redox adequado, de modo a exceder o valor de ~ 7.3 Kcal/mole necessários à sintese de 1 mole de ATP com uma conveniente margem de segurança. A cadeia respiratória ilustra bem a realização prática de um tal sistema — ver Figura 5.

Mais uma vez têm-se proteínas de ferro e cobre participando neste processo; em particular, a fase terminal ($M_2$) é assegurada pela citocromo c-oxidase que contém dois grupos citocromo (Fe) (cit. *a* e cit. $a_3$) e dois átomos de Cu(I) por molécula. Como se disse antes, este conjunto poderá ser exigido para a redução directa do $O_2$ e $H_2O$ sem libertação dos produtos de redução do $O_2$.

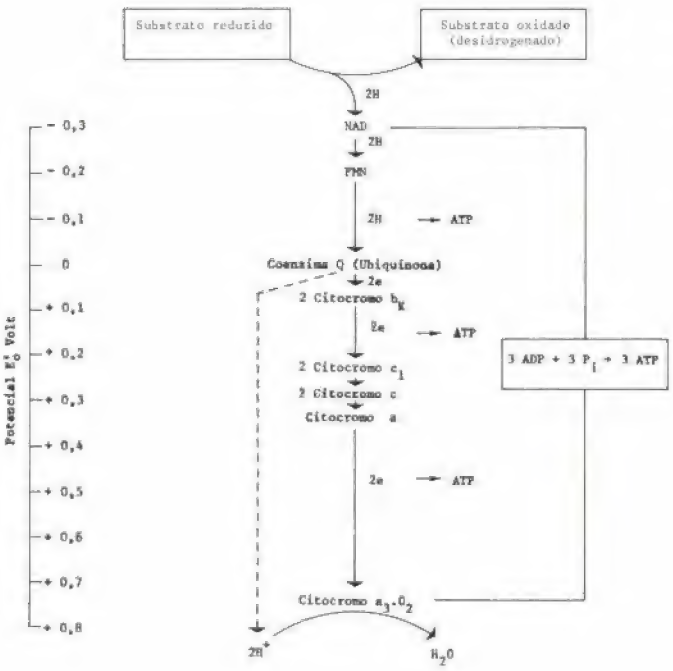



Fig. 5 - Esquema simplificado da cadeia respiratória mostrando os saltos de potencial que dão origem à síntese da ATP.

O $O_2$ liga-se inicialmente a um dos átomos de cobre(I) e ao átomo de ferro do citocromo $a_3$ que tem uma posição de coordenação livre, ao invés do citocromo *a*.

O mecanismo detalhado destas reacções está fora do âmbito das nossas presentes considerações pelo que não nos alongaremos sobre o assunto, aliás revisto e discutido múltiplas vezes[47, 48].

c. *Síntese de pigmentos e polímeros protectores (oxidações monoelectrónicas)*

A cor da pele, do pelo e dos cabelos dos mamíferos é devida a dois tipos de pigmentos relacionados entre si, genericamente designados por melaninas e obtidos por oxidação da tirosina e metabolitos relacionados, seguida de outras reacções, incluindo uma polimerização.

A formação de pigmentos tem lugar em organelas citoplásmicas de determinadas células (melanócitos), designadas por melanossomas, que contêm determinadas enzimas, as quais catalisam as reacções envolvidas no processo de síntese (tirosinase, dopa oxidase e provavelmente, peroxidases)[49].

A radiação solar estimula a produção destes pigmentos (originando o "bronzeado" que se verifica por exemplo nos frequentadores de praias) e a função dos mesmos está relacionada com a protecção das proteínas e dos ácidos nucleicos contra radiações de baixo comprimento de onda e contra a síntese excessiva de vitamina D (com consequente excesso de absorção de cálcio). Os pigmentos absorvem fortemente a radiação UV e visível e diminuem a transparência da pele aos raios solares. Esta é a razão pela qual os indivíduos de países tropicais são mais escuros e pela qual os menos pigmentados dos países nórdicos (e os albinos) são muito sensíveis ao Sol.

Esquematicamente tem-se portanto uma reacção do tipo

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2$$

$$R^{\cdot} + RH \rightarrow R_2H^{\cdot} \xrightarrow{RH} \cdots \longrightarrow (R)_n$$

RH é em geral um fenol, como a tirosina, e o potencial redox do sistema $RH/R^{\cdot}$ é certamente elevado, da ordem de ou superior a 1 V.

Obviamente haverá que evitar a ruptura da reacção em cadeia devido a reacções tais como

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R_2$$

ou $$R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow R + HO_2^{-}$$

Os requisitos exigidos para o processo serão portanto: oxidação monoelectrónica do substrato RH a potencial elevado ($4\,RH \rightarrow 4R^{\cdot} + 4H^{+} + 4e$) e remoção dos produtos de redução do $O_2$ ou redução completa a

$H_2O$ com retenção dos intermediários. Os requisitos não são compatíveis entre si pois a redução de $O_2$ exige potenciais mais baixos que a oxidação de RH, e assim deverá ter-se um processo operando em compartimentos separados, como no caso da alínea anterior.

Tipicamente encontram-se enzimas de cobre envolvidas nestas reacções, enzimas essas que são multicêntricas, como a tirosinase (4 átomos de cobre por molécula), mas é de crer que estas estejam associadas à fase de redução do oxigénio (potenciais médios a alto, até 800 mV), já que a oxidação do substrato requer potenciais só alcançados em sistemas envolvendo oxocatiões, provavelmente peroxidases.

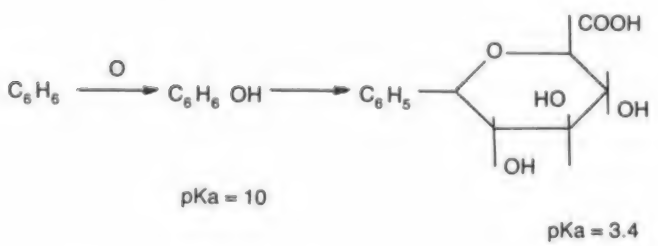
Pigmentos do tipo dos referidos são também formados em certos frutos e outros vegetais (por exemplo na banana, maçã, batata, etc.) quando a cutícula ou casca protectora é cortada e o interior é exposto ao ar. O enegrecimento observado é devido à formação de melaninas e o processo constitue igualmente um sistema de defesa.

Princípios análogos são aplicáveis à formação de cutículas de insetos (queratina) ou à formação de resinas e lacas segregadas por certas plantas quando atingidas por instrumento cortante ou contundente. O mecanismo das reacções envolvidas é semelhante e os requisitos serão, pois, idênticos.

D. *Desintoxicação (eliminação de compostos indesejáveis).*

Um processo geral para a remoção de compostos químicos indesejáveis, tal como o excesso de certas hormonas, drogas ou produtos tóxicos ingeridos, é, naturalmente, a oxidação dos mesmos a produtos facilmente elimináveis por si só ou após outras reacções subsequentes.

Como exemplo pode citar-se o caso do benzeno que é insolúvel em água e difícil de eliminar. Por meio da oxidação a fenol e conjugação com o ácido glucorónico obtém-se um glucoronato que forma sais solúveis e é excretável na urina:




Alguns compostos podem ser metabolizados inteiramente na primeira fase; o etanol, por exemplo, pode ser oxidado a $CO_2$ e o cianeto pode ser convertido em tiocianato, que é muito menos tóxico e forma sais mais solúveis. Todavia, o processo mais geral é o indicado para o benzeno, embora se possam ter outros agentes para a condensação, como a glutamina (sobretudo no homem), a glucose (em insectos, moluscos e crustáceos), a glicina (nos mamíferos) a L-ornitina (em certas aves e répteis), a glutationa e outros compostos menos frequentes[50].

A fase inicial requer a hidroxilação do composto RH e portanto a inserção de um átomo de oxigénio (oxidação bi-electrónica) pelo que o catalisador deve, antes de mais, ser capaz de reter $O_2$ e efectuar a cisão da ligação O-O.

$$M + O_2 \longrightarrow MO_2 \longrightarrow MO + (O)$$

Subsequentemente deve ser possível a reacção.

$$MO + RH \longrightarrow M + ROH$$

pelo que MO deve ter um potencial redox elevado; os oxocatiões dos metais de transição serão pois adequados para o efeito.

Haverá porém que dispor de uma fonte de 2 electrões para levar $MO_2$ ao estado de MO + (O) (por exemplo $H_2O$) e o processo exige também dois centros reaccionais, com enzimas contendo metais $M_1$ e $M_2$ em cada sede.

A enzima com $M_1$ (invariavelmente é uma ferro-enzima) opera a potencial redox baixo e catalisa a reacção $AH_2 \longrightarrow A + 2H^+ + 2e$, e a enzima contendo $M_2$ é geralmente outra ferro-enzima, o citocromo P-450, que ocorre nos microssomas do fígado e numa série de outros órgãos (rins, baço, testículos, ovários, etc.) variando de especificidade consoante o órgão.

Os microssomas do fígado são a principal agência para a desintoxicação de drogas e substâncias estranhas (xenobióticos), tais como o álcool, tóxicos, pesticidas, compostos aromáticos policíclicos, etc.. Daqui ser este o órgão mais atingido nos indivíduos que se excedem, por exemplo, no consumo de bebidas alcoólicas.

Indicamos a título de exemplo, algumas das reacções de hidroxilação biológica mais frequente, catalisadas pelo citocromo P-450

Hidroxilação de compostos aromáticos

$C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5OH$

Hidroxilação de compostos alifáticos

$R\text{-}CH_3 \longrightarrow RCH_2OH$

N-desalquilação

$R\text{-}NH\text{-}CH_2 \longrightarrow [R\text{-}HN\text{-}CH_2OH] \longrightarrow RNH_2 + HCHO$

O-desalquilação

$R\text{-}O\text{-}CH_3 \longrightarrow [R\text{-}O\text{-}CH_2OH] \longrightarrow ROH + HCHO$

Desaminação

$R\text{-}CH(NH_2)\text{-}CH_3 \longrightarrow [R\text{-}C(OH)(NH_2)\text{-}CH_3] \longrightarrow RCOCH_3 + NH_3$

N-oxidação

$(CH_3)_3N \longrightarrow [(CH_3)_3NOH]^+ \longrightarrow (CH_3)_3NO + H^+$

Convém notar que embora o propósito destes processos seja a produção de substâncias inóquas, facilmente elimináveis, em alguns casos pode acontecer precisamente o oposto, isto é, que sejam produzidas substâncias mais activas e mais perigosas que as originais.

Como exemplos podem citar-se o hipnótico hidrato de cloral, que é transformado em tricloroetanol, também hipnótico mas mais tóxico, o insecticida paration, que é transformado em paraoxon, com uma acção fortemente anticolinaesterásica, e o fluoroetanol, convertido em fluorocitrato, composto altamente tóxico.

Noutros casos, potencialmente mais sérios mas menos documentados, podem formar-se epóxidos e compostos nitrosados alguns dos quais carcinogéneos. Daqui a necessidade de novas protecções, como sejam a existência de epóxido hidrases, presentes no retículo endoplasmático de muitas células, que catalisam a conversão de epóxidos em diois (e é curioso verificar que, sendo os níveis desta enzima relativamente baixos nos pulmões e na pele, são estes os órgãos cujos tecidos estão mais sujeitos a cancro provocado por hidrocarbonetos policíclicos...).

Convém fazer ainda uma observação final; embora a maioria dos xenobióticos possa ser metabolisada pelos processos descritos, casos há de substâncias que não são afectadas, que podem acumular-se no organismo (em especial se não forem muito solúveis) e podem tornar-se perigosamente tóxicas. Como exemplos podem citar-se certos anestésicos (éter etílico), sedativos (veronal) e insecticidas (hexaclorobenzeno); os perigos envolvidos na sua utilização são bem conhecidos. Em particular, os clorocompostos não são, em geral, facilmente metabolisáveis; na realidade não há clorocompostos orgânicos naturais em animais, o que leva a reconsiderar a utilização indiscriminada de tais substâncias na agricultura e na indústria, que pode implicar sérios riscos. Esta utilização tem sido gradualmente banida ou regulamentada em muitos países e razões de fundo existem para tal, como se poderá deduzir do que acima se refere.

e. *Produção de novos metabolitos*

Para além da sua utilização com fins de desintoxicação, as reações de hidroxilação podem ser base da produção de novas substâncias úteis. Nas bactérias, por exemplo, existem enzimas do tipo do citocromo P-450 e outras ferro-enzimas (não hemo) para este efeito.

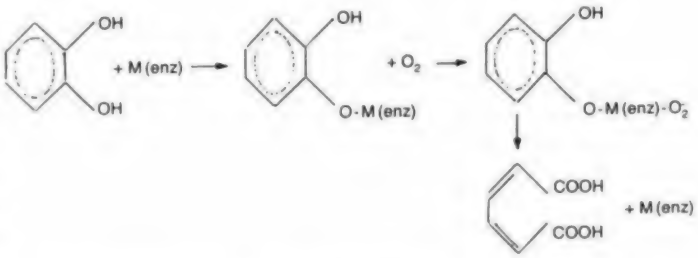
Reacções deste tipo são, por exemplo, a de obtenção do catecol a partir do fenol e a de obtenção de adrenalina e 5-hidroxitriptamina por hidroxilação (oxidação) de amino-ácidos simples. Em geral estas reações são catalisadas por cupro-enzimas (ver Tabela IV) mas os seus mecanismos não são bem conhecidos.

Pouco conhecido também é o mecanismo da inserção de dois átomos de oxigénio catalisada por dioxigenases:

$$RH_2 + O_2 \longrightarrow R(OH)_2$$

Um exemplo é o da pirocatecase, uma enzima de ferro (não hemo) e outro o da triptofano-2,3-dioxigenase, uma enzima mista de ferro (hemo) e cobre.

No primeiro caso, a reacção (aliás fundamental no processo de produção das lenhinas) parece seguir o seguinte mecanismo:




Os requisitos exigidos são de um metal que se ligue inicialmente ao substrato (e a escolha lógica para o fenolato é o ferro (III)) e posteriormente ao $O_2$, reduzindo-o (formalmente) a $O_2^-$, devendo ainda ter uma disposição geométrica tal que permita a inserção posterior do $O_2^-$ no substrato. Claramente a enzima tem de ser monocêntrica e verifica-se que é este o caso da pirocatecase. Também, pelo último requisito, não pode ser uma hemo-enzima, pois tal impossibilitaria a inserção do $O_2^-$, certamente coordenado do lado oposto da molécula, e a pirocatecase obedece também a este requisito. Para além destes aspectos a situação é ainda um pouco nebulosa[47], mas há que reconsiderá-la tendo em conta que o ião superóxido é um forte nucleófilo[16].

f. *Evolução de* $O_2$ *a partir de* $H_2O$

Este aspecto está um pouco fora do âmbito das nossas considerações, pelo que o consideraremos apenas superficialmente (ver também a secção 5). A reacção base do processo, que ocorre no fotossistema II, é:

$$[M(H_2O)]_2 \longrightarrow M_2O_2 + 4H^+ + 4e$$
$$\downarrow$$
$$2M + O_2$$

Assim, os requisitos prováveis da mesma serão: um sistema com potencial redox bastante elevado para realizar a oxidação da água e uma forma reduzida da enzima com baixa afinidade para o $O_2$.

O manganês é o único metal escolhido para o efeito, mas a enzima envolvida é mal conhecida[76, 77] e o mecanismo reaccional é ainda matéria de especulação. O esquema seguinte — Figura 6 — tem bastante probabilidade de ser essencialmente correcto[51, 52].

g. *Reacções com peróxido e superóxido*

Conforme se disse antes, o peróxido de hidrogénio ou é decomposto ou é utilizado como oxidante.

No primeiro caso, a reacção-base do processo é $H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$ e requere-se um metal que se ligue a $H_2O_2$ (provavelmente como $HO_2^-$), que retenha

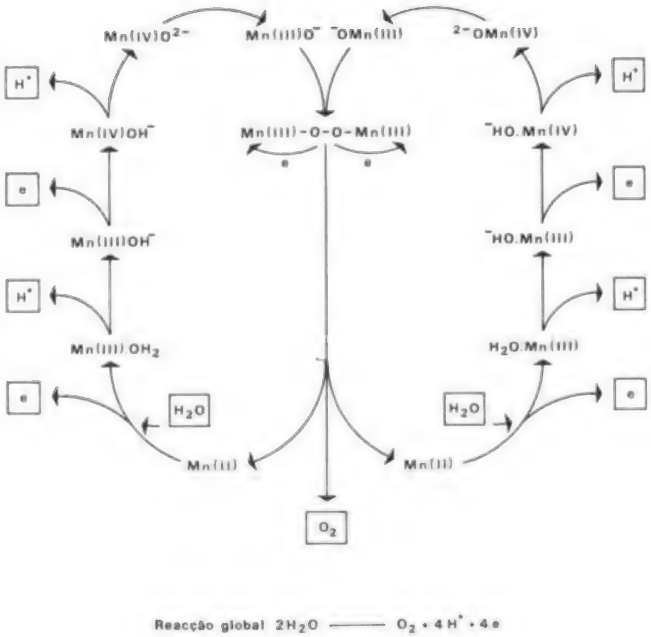


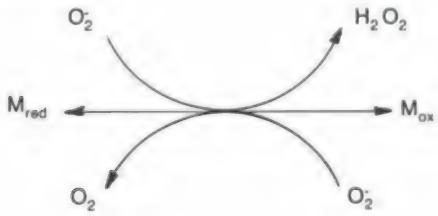

FIG. 6

Esquema proposto para a reacção de oxidação da água no fotossistema II, adaptado da referência 52. As fases intermediárias são hipotéticas e os protões e electrões produzidos não se combinam, seguindo percursos diversos.

O na forma de MO e que tenha baixa afinidade para $O_2$ na forma reduzida.

Tipicamente, o ferro é o metal usado para este processo e a enzima correspondente é a catalase.

Já em relação ao superóxido, que existe como $O_2^-$, interessa antes de mais fixá-lo e para isto haverá que ter enzimas contendo catiões de carga elevada, por exemplo Fe(III) e Mn(III). Também o Cu(II) pode servir e, na realidade, os três são utilizados — a falta de especificidade é evidente. A enzima de cobre é característica dos organismos eucarióticos e as de manganês e ferro são características dos procarióticos, ainda que não exclusivamente, pois ocorrem também nas mitocondrias celulares dos eucariotas. O mecanismo da dismutação não é claro, mas requer um doador de protões e provavelmente a alternância na redução e oxidação do catalisador:




Logicamente, o potencial redox do sistema $M^{(n+1)+}/M^{n+}$, que pode ser $Cu^{2+}/Cu^{+}$, $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ou $Mn^{3+}/Mn^{2+}$, deverá ser intermédio ao dos sistemas $O_2/O_2^-$ e $O_2^-/H_2O_2$, isto é, em meio aquoso a pH 7, deverá situar-se entre -0,33V e +0,94V, em relação ao electrodo padrão de hidrogénio (ver Figura 2) o que realmente dá uma larga margem de possibilidades para qualquer dos metais utilizados, donde resultará a falta de especificidade já referida. Em meio aprótico, porém, as condições são diferentes, pois o potencial do sistema $O_2/O_2^-$ é da ordem dos -0,50V e o do sistema $O_2^-/H_2O_2$ poderá ser, também, negativo, o que implica uma restrição na escolha da enzima adequada. O facto de que a Cu/Zn — superóxido dismutase opera no citosol das células eucarióticas tendo uma das faces do cobre exposta ao solvente[53], enquanto que a Mn-superóxido dismutase é mais frequente nas mitocondrias, pode estar relacionado com a relativa constância dos potenciais redox dos sistemas $Cu^{2+}/Cu^{+}$ na faixa desejável dos 0,2-0,4V, enquanto que valores negativos poderão ser acessíveis aos complexos de manganês e ferro. Como o mecanismo do funcionamento das Mn e Fe — superóxido dismutases é mal conhecido, não é ainda possível estabelecer correlações entre estes diferentes aspectos.

Voltando às reacções do peróxido de hidrogénio há que considerar ainda a sua utilização como oxidante catalisado por peroxidases, em reações do tipo

$$AH_2 + \dot{O}_2H_2 \longrightarrow A + 2\,H_2O$$

Existem várias peroxidases contendo ferro que utilizam uma larga variedade de substratos para reduzir o peróxido de hidrogénio, e outras que contêm selénio e utilizam a glutationa reduzida como substrato específico. Entre os substratos das primeiras encontram-se não só compostos orgânicos mas também halogenetos, que podem ser oxidados a halogéneos livres, radicais ou espécies contendo o halogéneo no estado de oxidação +1, tais como $XO^-$. Estas reacções são importantes no processo de fagocitose.

Encontram-se peroxidases tanto em plantas como em animais e em protistas; todas as peroxidases de plantas contêm o grupo hemina (Fe(III) -protoporfirina IX); as peroxidases animais têm grupos prostéticos relacionaos com a hemina ou têm, como se disse, selénio (4 átomos de selénio/molécula). Recentemente foi descoberta uma bromoperoxidase contendo vanádio numa alga feofícea - *Ascophyllum nodosum*[54].

A cloroperoxidase é a única entre as peroxidases vegetais que consegue catalisar a oxidação do ião $Cl^-$, que parece competir pela ligação ao grupo hemina[55]. Entre as peroxidases animais, a mieloperoxidase e a lactoperoxidase também parecem ser capazes de catalisar a mesma reacção[56, 57].

A cloração de proteínas e de bactérias origina produtos insolúveis e a de aminoácidos dá cloraminas que se decompõem em aldeídos, ião amónio, dióxido de carbono e ião cloreto[58]. Ambas as reacções estão na base de alguns mecanismos de defesa na fagocitose — imobilização de bactérias e produção de aldeídos microbicidas.

A maioria dos trabalhos experimentais efectuados tem sido conduzida com peroxidase extraída do raba-

nete, verificando-se que esta enzima forma compostos intermediários com $H_2O_2$ que podem ser isolados; estes compostos participam nas reacções enzimáticas segundo o esquema:

$$\text{Peroxidase} + H_2O_2 \longrightarrow \text{Composto I}$$
$$\text{Composto I} + AH_2 \longrightarrow \text{Composto II} + AH^{\cdot}$$
$$\text{Composto II} + AH_2 \longrightarrow \text{Peroxidase} + AH^{\cdot}$$
$$2AH^{\cdot} \longrightarrow A + AH_2$$

O composto I parece ter um centro ferrilo $Fe(IV)O^{2+}$, segundo a evidência experimental[59]; para o composto II seria de esperar um centro com Fe(V), mas parece que o electrão removido sai da porfirina e o centro ferrilo permanece idêntico.

Os requisitos para a acção das peroxidases parecem poder resumir-se aos seguintes: centro único capaz de ligar $H_2O_2$ (no estado de $HO_2^-$) e capaz de vários estados de oxidação, inclusive de potencial elevado, formando oxocatiões. Uma vez mais, o ferro parece ser o metal que satisfaz todos estes requisitos, convenientemente complexado por uma porfirina.

Num caso específico, porém, os requisitos são diferentes: trata-se da catálise da conversão da glutationa reduzida em glutationa oxidada, catalisada pela glutationa peroxidase, contendo selénio. Neste caso trata-se provavelmente de um papel mediador favorecido pela possibilidade de formação de pontes enxofre-selénio[60], utilizado no sistema de defesa contra a peroxidação de lipidos e a oxidação de grupos tiol[29], bastante prováveis nos locais onde o peróxido de hidrogénio é activado, uma vez que há sempre um certo risco de escape desta espécie ou de produtos dela derivados, $O_2^-$ e $OH^{\cdot}$.

h) *Protecção contra micro-organismos e corpos estranhos*[61, 62, 63]

Conforme referimos anteriormente, o oxigénio está também ligado aos mecanismos de defesa contra fungos, bactérias, vírus e protozoários, bem como contra quaisquer corpos estranhos que invadam os organismos dos animais superiores.

O principal destes mecanismos apoia-se na actividade de dois tipos de leucócitos: os neutrófilos e os monócitos (que nos tecidos dão origem a macrofagos). Estas células podem atacar, envolver e digerir aqueles microorganismos e partículas, sendo o produto (pús) subsequentemente absorvido ou excretado. O processo denomina-se fagocitose e requer, pelo menos em parte, a cooperação do sistema linfático.

Os neutrófilos constituem a primeira linha de defesa do organismo; se a sua acção for insuficiente, os monócitos e os macrofagos dos tecidos são chamados a colaborar. O sistema linfático, por seu lado, sintetiza uma série de substâncias, tais como as imunoglobulinas e outras proteínas activas, que podem encapsular os invasores ou ligar-se às células fagocíticas para activá-las e promover ou facilitar o processo de reconhecimento.

Depois de se ligarem, as células fagocíticas envolvem os invasores formando um vacúolo (fagossoma) cujo revestimento interior corresponde à membrana plasmática invertida da célula fagocítica. Neste vacúolo, descarregam o conteúdo de organitos que contêm enzimas capazes de catalisar a hidrólise de proteínas, hidratos de carbono e lípidos, bem como outras substâncias com propriedades anti-bacterianas, como por exemplo a lactoferrina, uma proteína complexante do ferro (essencial ao metabolismo dos microorganismos). A acção destas substâncias é reforçada pela produção local de peróxido (e superóxido) e pela presença de halogenetos ($Cl^-$, $I^-$). Estas misturas $H_2O_2 + X^-$, que podem ser activadas por peroxidases, constituem poderosos agentes bactericidas e formam, juntamente com as restantes substâncias mencionadas, um verdadeiro arsenal de instrumentos de defesa contra todo o tipo de invasores.

Os neutrófilos, que têm um período de vida muito curto (6 a 7 horas no sangue e 4 a 5 dias nos tecidos) são produzidos continuamente a uma taxa extremamente elevada (126 biliões de neutrófilos por dia para um homem de 70 kg); os seus grânulos característicos contêm mieloperoxidase, fosfatase acida e outras hidrolases, fosfatase alcalina, lisosima, lactoferrina e outras proteínas básicas.

Os monocitos permanecem também pouco tempo na circulação sanguínea, passando depois para os tecidos onde se tornam macrofagos, estes com um período de vida da ordem de alguns meses. São mais complexos que os neutrófilos, possuem possibilidades metabólicas mais amplas e desempenham outras funções, em especial a digestão de eritrócitos danificados por oxidação em consequência do transporte de oxigénio (cerca de 0,9% por dia). Os macrofagos "fixos" nos tecidos têm uma acção "filtrante" local ajudando a manter os diferentes órgãos livres de infecções.

Deste modo, os neutrófilos têm o seu principal papel nas infecções súbitas e agudas, quando os agentes correspondentes invadem o organismo através de feridas ou lesões, enquanto os macrofagos têm um papel suplementar nesse mesmo processo e uma função principal na manutenção de condições não infecciosas em tecidos e órgãos (incluindo uma actividade anti-tumoral, muito importante, mas que não abordaremos aqui)[64].

O processo fagocítico requer energia, tanto para o movimento e ingestão dos agentes invasores como para a ação microbicida (produção de $H_2O_2$); portanto, consome oxigénio, embora parte da energia necessária (para o movimento e ingestão) possa provir de processos anaeróbicos.

Experimentalmente, verifica-se que a fagocitose por neutrófilos é acompanhada de um forte estímulo da actividade respiratória celular logo após o contacto com o

organismo ou corpo estranho; o NADH intracelular e outras oxidases são activadas e o $H_2O_2$ é gerado a partir de oxigénio molecular (bem como $HO_2^-$, $OH^-$ e oxigénio activado). É sobretudo o $H_2O_2$, na presença de mieloperoxidase, que reage com os halogenetos presentes ($Cl^-$, presente no plasma, numa concentração da ordem dos 90mM, mas também $I^-$, proveniente das hormonas da tiróide) e forma o produto bactericida já referido, no qual as espécies activas podem ser o hipoclorito $ClO^-$ (notar a semelhança com a utilização doméstica de hipoclorito de sódio como desinfectante), o halogéneo livre, um radical $X^+$ ou os produtos de redução de $O_2$ bem como $O_2$ activado.

Assim poderá ter-se uma série de efeitos possíveis, desde a imobilização das espécies invasoras por halogenação das proteínas bacterianas à sua inactivação por oxidação de grupos tiólicos de enzimas, passando pela destruição de membranas por peroxidação dos respectivos lípidos iniciada pelo radical $OH^-$, que tem grande tendência a captar hidrogénio combinado, ou pelo ião superóxido $O_2^-$ que é um forte nucleófilo, como antes se viu.

Simultâneamente, metais essenciais para o desenvolvimento dos microorganismos, como o ferro e o zinco, são sequestrados e a temperatura do organismo infectado aumenta para estimular a necessidade por esses metais, acelerando assim a sua morte por privação dos mesmos. Esse aumento da temperatura (febre) é, pois, mais uma adição complementar ao arsenal de mecanismos defensivos.

Não nos alargaremos mais sobre este assunto, remetendo o leitor para alguma bibliografia pertinente, chamando apenas a atenção para um aspecto particular: o dos novos riscos derivados dos próprios mecanismos de defesa, como já antes referimos a propósito dos mecanismos de desintoxicação.

Na verdade, é sempre possível verificarem-se fugas na descarga dos produtos bactericidas para o fagossoma, devido à encapsulação deficiente de partículas grandes, à rotura das células ou a simples difusão. Após a digestão, normalmente incompleta por ser desnecessário, poderá também dar-se uma descarga parcial dos produtos respectivos no meio e nesses poderão incluir-se não só excesso de $H_2O_2$ como o ião superóxido $O_2^-$ e o radical $OH^-$, bem como outras substâncias, que poderão danificar células. Em especial, poderão afectar membranas (o que pode levar a artritismo), causar peroxidação de lípidos (levando ao envelhecimento de tecidos) ou formar agentes alquilantes e epóxidos (que podem causar cancro, sendo de notar que muitas formas correntes destes ocorrem em órgãos particularmente expostos a reacções envolvendo produtos de redução do oxigénio e halogenetos, como é o caso do cancro da mama).

De notar também, como apontamento final, que certos medicamentos, como os corticoesteróides e outros antiflogísticos, como a colchicina e a fenilbutazona, bem como os antimaláricos, impedem a desgranulação e, portanto, a fagocitose; a sua eficácia terá pois de compensar a inibição das defesas naturais, mas se não for o caso, novos riscos resultarão inevitavelmente do seu uso indiscriminado. A recente interdição de um destes medicamentos e as limitações impostas no receituário de outras derivam, pelo menos em parte, de consequências secundárias situadas na linha da argumentação que seguimos.

☆

☆ ☆

Examinados assim, em linhas muito gerais, os mecanismos das reacções que envolvem o oxigénio e seus produtos de redução em biologia, e delineados os principais requisitos destas reacções a partir das condições em que elas se verificam e das garantias que têm de oferecer, resta discutir, do ponto de vista da química inorgânica, os critérios de selecção dos metais utilizados nos catalisadores biológicos, embora no decorrer da exposição se tenham invocado já argumentos dessa natureza.

Este será o objectivo da secção final do presente trabalho, procurando-se deste modo integrar os factos biológicos com os fundamentos químicos, verificando a lógica de uma operação optimizada ao longo de muitos milhões de anos.

## 5. SELECÇÃO DOS CATALISADORES PARA REACÇÕES REDOX COM O OXIGÉNIO E SEUS PRODUTOS DE REDUÇÃO[65]

A selecção dos catalisadores (enzimas) para dirigir ou acelerar as diferentes reacções envolvendo o oxigénio ou seus produtos de redução em biologia, bem como para outras reacções de oxidação-redução biológicas envolvendo espécies diferentes (por exemplo a redução de $NO_3^-$ a $NO_2^-$ e de $N_2$ a $NH_3$), parece ter seguido critérios de especificidade bastante acentuados.

Naturalmente, existem vários requisitos que deverão ser obedecidos e que condicionaram a escolha de um ou outro metal para cada tipo de reacção; factores a ter em conta serão, por exemplo, o número de estados de oxidação acessíveis a cada metal, o valor do potencial redox dos sistemas correspondentes a esses estados nas condições locais, a necessidade de reter ou libertar rapidamente algumas espécies, a conveniência de se dispor de mais do que um centro reaccional, etc.

A análise de cada um destes factores, feita do ponto de vista da química inorgânica dos diferentes elementos, permite discernir alguns dos aspectos subjacentes à lógica da selecção natural operada em muitos milhões de anos.

Desde logo, tratando-se de reacções redox (não consideraremos, por ora, os processos de transporte), os elementos químicos que podem, em princípio, figurar em tais enzimas são aqueles que aparecem no ambiente biológico em mais do que um estado de oxidação: vanádio, crómio, manganês, ferro, cobalto, cobre, molibdénio e selénio, de entre os oligoelementos considerados essenciais[66]. Todavia, para as reacções com o oxigénio ou seus produtos de redução, a Natureza parece ter escolhido apenas o manganês, o ferro, o cobre e o selénio (e também o vanádio, mas em escala aparentemente limitada[54, 67, 68]). Vejamos se existem razões fundamentais para esta escolha.

Na Tabela VIII apresenta-se a faixa de estados de oxidação possíveis para cada um destes elementos e uma indicação qualitativa do valor do potencial redox a esperar para cada sistema. Nesta tabela consideram-se valores "baixos" os da ordem dos -400 a 0 mV, valores "médios" os da ordem dos 100 a 400 mV e valores altos os da ordem dos 500 mV e superiores.

Note-se que a indicação se refere aos sistemas envolvendo os elementos complexados por diferentes ligandos biológicos, já que, pela própria função, esses elementos deverão estar fortemente ligados em determinadas sedes de coordenação e não livres.

TABELA VIII

**Potenciais redox de alguns sistemas inorgânicos em meios biológicos**

| Sistemas redox / Elementos | -2/-1 | 1/2 | 2/3 | 3/4 | 4/5 | 5/6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| V | — | — | — | médio | médio | — |
| Mn | — | — | alto (médio ou baixo) | alto | — | — |
| Fe | — | — | médio (baixo) | alto | alto | alto |
| Co | — | baixo* | médio (baixo) | — | — | — |
| Cu | — | médio | alto* | — | — | — |
| Mo | — | — | — | baixo | baixo | baixo |
| Se | médio | — | — | — | — | — |

* O Co(I) e o Cu(III), embora postulados por alguns autores, não foram inequivocamente demonstrados em biologia. Estados de oxidação superiores a +IV para o manganês também são improváveis em meios biológicos.

Esta tabela permite tirar algumas conclusões de interesse quanto às capacidades funcionais dos diferentes elementos no que se refere à sua utilização em enzimas com determinadas funções.

Assim, pode dizer-se que:

a. Uma faixa relativamente extensa de estados de oxidação constituindo sistemas de potencial redox baixo só é possível com o **molibdénio**
b. Uma faixa relativamente extensa de estados de oxidação constituindo sistemas de potencial redox elevado só é possível com o **ferro** e, de modo mais limitado, com o **manganês**.
c. O **cobre** está provavelmente restrito a dois estados de oxidação funcionando a valores de potencial redox médio.
d. O **cobalto** está provavelmente restrito a dois estados de oxidação funcionando a valores de potencial redox médio ou baixo.
e. O **selénio** está provavelmente restrito a dois estados de oxidação funcionando a valores de potencial redox médio (os estados 0, 2, 4 e 6 são improváveis por serem difíceis de conceber ligados).
f. O **vanádio** está restrito a três estados de oxidação (+3, +4 e +5), sendo os dois últimos no estado de $VO^{2+}$ e $HVO_4^{2-}$ funcionando a valores de potencial redox médio.

A Tabela não inclui o crómio (que aparece em biologia no estado de oxidação +3, no chamado "factor de tolerância da glucose")[69]. Na verdade este metal não deverá ter qualquer papel em relações redox por estar limitado a este estado (o $Cr^{2+}$ é fortemente redutor e o $CrO_4^{2-}$, embora apenas moderadamente oxidante a pH 7, não parece ocorrer em biologia), além de que forma complexos inertes (sob o ponto de vista reaccional), o que é claramente uma característica indesejável para um catalisador. A sua própria presença no factor de tolerância à glucose foi recentemente questionada[70].

Se se compararem as indicações da Tabela anterior com o diagrama de estados de oxidação para os elementos considerados — Figura 4 — poderá parecer que não existe correspondência em alguns casos. A razão das discrepâncias é simples e já foi antes referida: é que não é apenas o tipo de elemento químico que condiciona o valor do potencial redox. Como se disse, os elementos químicos, normalmente metais, que fazem parte de enzimas têm de estar firmemente ligados às respectivas sedes de coordenação, o que requer vários doadores azotados ou sulfurados poderosos ou vários doadores oxigenados aniónicos; ora estes doadores, se estabilizam os estados de oxidação baixos estabilizam ainda mais os estados de oxidação elevados e nessas condições o potencial redox dos sistemas em que essas formas intervêm baixa substancialmente (podendo, porém, verificar-se o efeito inverso em sistemas com oxocatiões, como o $VO^{2+}$, ou menos carregados, quando se possam formar ligações $\pi$ metal-ligando).

A título de exemplo, veja-se na Tabela IX o efeito da complexação sobre o valor do potencial redox normal de alguns sistemas de manganês, ferro e cobalto.

Como se pode apreciar, a complexação ocasiona abaixamentos consideráveis nos valores de $E^\circ$, sobretudo nos casos do cobalto e do manganês quando liga-

TABELA IX

**Efeito da complexação sobre o potencial redox de alguns sistemas III/II de manganês, ferro e cobalto**

| Complexante | Sistema | Iões livres: $E^{\circ}_{aq}$ volt | Complexos: $E^{\circ}_{L}$ volt | Diferenças $\Delta E^{\circ}$ |
|---|---|---|---|---|
| EDTA (doador moderado) | Mn | +1,60 | +0,82 | -0,78 |
| | Fe | +0,77 | +0,12 | -0,65 |
| | Co | +1,84 | +0,35 | -1,49 |
| 6 $CN^-$ (doador forte) | Mn | +1,60 | -0,2 | -1,80 |
| | Fe | +0,77 | +0,36 | -0,41 |
| | Co | +1,84 | -0,80 | -2,64 |
| Mesoporfirina. $(piridina)_2$ (doador forte) | Mn | +1,60 | -0,39 | -1,99 |
| | Fe | +0,77 | -0,06 | -0,83 |
| | Co | +1,84 | -0,26 | -2,10 |

dos a doadores fortes.

Parte deste efeito é ocasionado por mais favoráveis variações entrópicas relativas na formação dos complexos das espécies $M^{3+}$ comparadas com as da formação das espécies $M^{2+}$ (o que, só por si, poderá levar a um abaixamento de até 0,8 volt, dependendo da carga e número de átomos doadores do ligando); outra parte deriva de mais favoráveis variações entálpicas na formação dos complexos das espécies $M^{3+}$, sobretudo se estes forem de baixo-spin, o que é o caso geral nos complexos de cobalto(III). Como é evidente, se o mesmo efeito tiver lugar nos complexos de $M^{2+}$, o decréscimo será mais reduzido, como se verifica nos ciano-complexos de ferro.

Atendendo a que os ligandos biológicos utilizados nas enzimas redox são realmente doadores poderosos (normalmente do tipo das porfirinas, como no hemo, ou envolvendo doadores múltiplos carregados, como no caso da ferredoxina) não é de estranhar que se obtenham valores de $E^{\circ}$ mais baixos que os dos sistemas envolvendo os iões simples em solução aquosa.

Note-se que, no caso do cobre, as variações de $E^{\circ}$ são pequenas mantendo-se o potencial numa faixa estreita de valores positivos (+300 a +800 mV) — ver Tabela X. Isto é devido a ter-se um sistema $M^{2+}/M^{+}$ em que as diferenças da hidratação são mais reduzidas, formando complexos de estabilidade não muito diferente e até às vezes superior para o complexo do ião $M^{+}$, quer por efeito de deslocalização de carga (ligações $\pi$ metal-ligando), quer por razões de mais favorável geometria de quelação (o Cu(I) prefere geometrias tetraédricas e o Cu(II) geometrias quandragulares planas ou tetragonais).

Deve ainda dizer-se que não há que ter em conta só o tipo de átomos doadores dos ligandos e a sua geometria; pequenas variações na estrutura destes e alterações na conformação das proteínas de que fazem parte podem também fazer variar apreciavelmente o valor do potencial redox, o que reforça a ideia, que interessa acentuar, de que a selecção dos diferentes metais não é independente da sua combinação particular em determinados ligandos, isto é, os mecanismos evolutivos seleccionaram **mais um certo conjunto de combinações favoráveis do que um metal específico**[71, 72]; daqui uma certa sobreposição de funções, como veremos adiante.

O caso das enzimas contendo o ferro-hemo é ilustrativo das variações possíveis mantendo constante o ião metálico e o ligando principal — ver Tabela XI.

Considerando apenas o diagrama de oxidação-redução dos elementos livres (não complexados) em solução aquosa a pH 7 haverá que concluir-se que os estados de oxidação superiores a +3 não deverão ser facilmente acessíveis em biologia por não poderem ser obtidos por oxidação com $O_2$; o raciocínio deixa porém de ser válido se as espécies correspondentes forem estabilizadas por formação de complexos bastante estáveis, tal como se viu anteriormente, sobretudo no estado de oxocatiões como $FeO^{2+}$ e $VO^{2+}$.

Os sistemas em que isto pode acontecer deverão, logicamente, originar valores de $E^{\circ}$ baixos para o sistema Fe(III)/Fe(II) e médios para os sistemas Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II) já que

$$E^{\circ}_{Co^{3+},Co^{2+}} = 1{,}8 \text{ volt}$$

$$E^{\circ}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = 1{,}5 \text{ volt, enquanto}$$

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}8 \text{ volt.}$$

TABELA X

**Potencial redox padrão de alguns sistemas $Cu^{2+}/Cu^{+}$**

| Complexo ou enzima de cobre | $E^{\circ}$ (volt) |
|---|---|
| Cu (2,9 $Me_2$-1,10-phen)$_2$ | +0,59 |
| Cu (imidazol)$_2$ | +0,35 |
| Cu $(NH_3)_2$ | +0,34 |
| Cu $(py)_2$ | +0,27 |
| Cu (1,10-fenantrolina) | +0,15 |
| Lacase | +0,415 |
| Ceruloplasmina | +0,390 |
| Azurina | +0,380 |
| Plastocianina | +0,370 |
| Cu (solução aquosa) | +0,167 |

TABELA XI

**Potenciais redox de algumas ferro-enzimas contendo o grupo prostético** *hemo*

| Enzima | Sede de coordenação | $E^{\circ\prime}$ mV $(M^{3+}/M^{2+})$* |
|---|---|---|
| Catalase | Hemo-Fe(III).$R^-COO^-$ | -400 mV |
| Peroxidase | Hemo-Fe(III).imidazol | -250 mV |
| Citocromo P-450 | Hemo-Fe(III).$RS^-$ | -300 mV |
| Hemoglobina | Hemo-Fe(II).imidazol | +170 mV |
| Citocromo $a_3$ | Hemo(a)-Fe(II).imidazol | +350 mV |

* Valor a pH 7

Assim, na hemoglobina e no citocromo $a_3$, por exemplo, face aos valores de E°' da Tabela XI, haverá que concluir pela reduzida probabilidade de formação de espécies com ferro em estado de oxidação superior a +3, mas já no citocromo P-450 e com a peroxidase e a catalase deverá haver possibilidade de levar o ferro a estados superiores, provavelmente combinado com o oxigénio, por exemplo $Fe(IV)O^{2+}$, como vimos anteriormente.

Estas observações permitem tirar algumas conclusões sobre a escolha dos catalisadores mais adequados para as reacções envolvendo o oxigénio.

Desde logo os sistemas com molibdénio serão excluídos, pois funcionam a potenciais muito baixos. Na realidade deverão antes adaptar-se, por exemplo, às reacções envolvendo os sistemas $H^+/H_2$, $NO_3^-/NO_2^-$ e $N_2/NH_3$ e é este, realmente, o metal escolhido para as enzimas que catalisam as reacções correspondentes — a hidrogenase, a nitrato redutase e a nitrogenase.

Dos restantes metais, o cobalto não é adequado, pois o Co(III) forma complexos bastante mais estáveis que o Co(II) (efeito reforçado pelo emparelhamento de "spin" na maioria dos complexos de Co(III)) e o potencial redox dos sistemas Co(III)/Co(II) desce consideravelmente. Por outro lado, o Co(III) forma complexos de elevado grau de inércia reaccional, o que é inconveniente para um centro catalítico que, por definição, deve ter um "turnover" elevado. O estado Co(I) não está comprovado e, nestas condições, o cobalto não é utilizável em reacções redox biológicas; a sua química está ligada essencialmente à das ligações metal-carbono na vitamina $B_{12}$, como gerador e promotor da transferência de radicais alquilo.

Restam assim, para a catálise das reacções envolvendo o oxigénio (e seus produtos de redução) em biologia, o ferro, o manganês e o cobre, que são os metais realmente encontrados — ver Tabela V. O vanádio tem, como dissemos, um papel limitado.

Vejamos ainda até que ponto é possível racionalizar a escolha de cada um destes para as reacções em que participam.

Uma primeira divisão deriva da faixa de potencial em que cada um pode ser utilizado; assim, para reacções a potencial bastante elevado apenas o ferro e o manganês podem ser utilizados, já que os sistemas Cu(II)/Cu(I) ficam confinados a valores de potencial em torno dos +400 mV — ver Tabela XI.

Por outro lado, os sistemas Cu(II)/Cu(I) só podem ceder um electrão de cada vez, pelo que a sua participação em reacções multielectrónicas, como a de redução de $O_2$ a $H_2O$, exigirá mais do que um centro. Na verdade, as cupro-enzimas "azuis", como a lacase, que conseguem catalisar esta reacção (mas sem originar armazenamento de energia) são multicêntricas. Outras enzimas que catalisam a mesma reacção (citocromo oxidase) são igualmente multicêntricas, neste caso de ferro (2 hemos) e cobre (2 átomos de Cu/molécula), o que parece ser uma condição para a retenção dos produtos de redução de $O_2$; provavelmente será difícil dispor quatro hemos em posições relativas adequadas, razão pela qual a enzima é mista.

A escolha do cobre para reacções com o oxigénio parece pois ter sido determinada essencialmente pela necessidade de actuação numa faixa de potenciais redox médios da ordem dos 0,4 V, adequada, por exemplo, para o transporte de $O_2$ e para a dismutação do superóxido, embora o ferro possa também funcionar nesta faixa (veja-se os valores para hemoglobina e citocromo $a_3$ na Tabela XI).

A razão da escolha de um ou outro metal para reações análogas não é clara; existe uma certa sobreposição de funções, confirmando, como se disse antes, que o processo de evolução seleccionou mais certas combinações favoráveis do que um metal específico. Isto não quer dizer que não existam funções específicas de cada metal; assim, a oxidação de aminas é só catalisada por enzimas de cobre (como a monoamina oxidase), enquanto que a utilização ou disproporcionação de $H_2O_2$, por exemplo, só são catalisadas por enzimas de ferro: peroxidases e catalase. O caso da bromoperoxidase contendo vanádio[54] — Tabela VI — poderá ser residual, ultrapassado pela evolução biológica.

A diferença, nestes casos, poderá residir na maior afinidade do cobre para ligandos azotados e na do ferro para ligandos oxigenados, mas a resposta não é definitiva. Em termos de abundância, apenas, o ferro tenderia a ser escolhido no caso de sobreposição de funções e não parece haver limitações quanto ao tipo de complexantes utilizáveis, já que porfirinas e outros ligandos característicos das enzimas de ferro parecem ter existido desde os primórdios da evolução[73].

Assim, a circunstância de o cobre ser também utilizado em tais circunstâncias, embora seja bastante menos abundante na biosfera, mostra que oferece algumas vantagens adicionais, que talvez não se limitem à maior versatilidade coordenativa daquele metal.

Torna-se difícil descer a um tal nível de pormenor por desconhecimento dos requisitos exactos de cada reacção individual, e assim não nos alongaremos na discussão do problema; de qualquer forma, tanto as enzimas de cobre como as de ferro são essenciais a todas as formas de vida e a margem de sobreposições é relativamente reduzida[74].

O caso do manganês é um pouco diferente, embora também com este se verifiquem algumas sobreposições de funções, designadamente no caso das superóxido-dismutases, que já antes discutimos com alguma extensão. Mas a ele pertence uma função que mais nenhum metal possue: a catálise da oxidação fotoquímica da água que leva à evolução de $O_2$, concomitante com o processo de fotossíntese. A enzima de que faz parte é desconhecida, mas os requisitos desta reacção podem

ser estabelecidos em termos gerais como fizemos no capítulo anterior.

Antes de mais o sistema deverá ser tal que **não retenha** $O_2$, isto é, com características opostas àquelas que asseguram a captação e retenção daquela molécula. Em princípio, a fixação de $O_2$ é facilitada por cargas baixas e camadas electrónicas **d** completas para assegurar fácil retrodoação de electrões formando ligações $\pi$. O Cu(I) do tipo $d^{10}$ e carga + 1, bem como o Fe(II), com 6 electrões **d** emparelhados em complexos de spin baixo oferecem as melhores condições para o efeito.

O manganês (II), por seu lado, não forma complexos de spin-baixo, mas forma complexos que se combinam reversivelmente com o $O_2$, tendo como ligandos a meso-tetrafenilporfirina, o t-butilcatecolato, a ftalocianina e determinadas fosfinas — ver Tabela V. O significado a atribuir a estes resultados será, provavelmente, que se trata de modelos do que **não deve ser** o centro activo do fotosistema II onde se dá a oxidação da água.

Claro que, simultâneamente, se põe uma questão: porque terá sido o manganês excluído para efeitos de captação e transporte de $O_2$? Uma razão lógica poderá ser por formar geralmente complexos pouco estáveis (recordar a série de Irving-Williams para os iões de transição bivalentes: Mn < Fe < Ni < Co < Cu > Zn). Nestas condições a retenção de Mn no catalisador exigiria ligandos poderosos que estabilizariam ainda mais os estados de oxidação superiores. Nestas condições, os complexos resultantes seriam facilmente oxidáveis, retendo o $O_2$ em formas tais como $Mn(III)\text{-}O_2^-$ ou mesmo $MnO^{2+}$ que poderiam não ceder facilmente $O_2$ quando necessário.

De acordo com estas considerações, é natural que o centro activo contendo manganês no qual se dá a evolução de $O_2$ seja um complexo relativamente pouco estável. Na realidade, Cheniae e Martin[75] verificaram que existem dois componentes nos centros contendo este metal nos cloroplastos, um facilmente removível com cerca de 2/3 do Mn total e outro fortemente ligado à membrana. A extracção do manganês do primeiro (por tratamento com um tampão de Tris 0,8M + HCl a pH 8) impede totalmente a evolução de $O_2$, o que dá algum apoio à hipótese acima apresentada, mas tanto a natureza dos ligandos envolvidos, aparentemente uma proteína de peso molecular 30000, como o mecanismo do processo são ainda matéria de dúvida e de especulação[76].

Como antes referimos, o mecanismo mais provável envolve os estados de oxidação M(IV), M(III) e M(II), isto é, um conjunto de 3 estados consecutivos.

Desde logo o cobre seria excluído para o efeito e o ferro tê-lo-á sido também por não assegurar potenciais redox suficientemente elevados no sistema M(III)/M(II).

Podemos, em conclusão, reunir as características que deverão ter presidido à selecção de cada um destes metais para as suas funções mais características:

1) Cobre = faixa de potencial redox médio a alto, maior versatilidade combinatória, complexos da forma oxidada e reduzida de estabilidade comparável, capacidade doadora $\pi$ considerável do estado de oxidação mais baixo (Cu(I)).
2) Ferro = faixa de potenciais redox variável de muito baixo a muito alto (neste caso envolvendo oxocatiões), capacidade doadora $\pi$ considerável do $Fe^{2+}$, possibilidade de regulação por comutação spin-alto/spin-baixo, capacidade de retenção de O em espécies tais como $FeO^{2+}$.
3) Manganês = faixa de potencial redox elevado com doadores fracos e baixa afinidade para $O_2$ no estado reduzido.

É certo que tais características não geram uma separação nítida de funções, em especial entre o cobre e o ferro, mas proporcionam um elevado grau de especificidade que a Natureza utilizou da melhor forma para enfrentar o desafio criado pela emergência do oxigénio. Os muito milhões de anos que decorreram desde então garantem uma lógica intrínseca no processo de selecção e certamente se poderá dizer que a química desenvolvida é a mais eficaz possível nas condições existentes hoje em dia.

## 6 - CONCLUSÃO

No presente trabalho procurámos examinar de que modo a Vida reagiu ao aparecimento do oxigénio, utilizando-o em benefício próprio e defendendo-se dos riscos inerentes a essa utilização. Procuramos também analisar as reacções envolvidas em tais processos à luz dos conceitos actuais da química inorgânica, tentando discernir a lógica subjacente à selecção dos catalisadores respectivos, Embora nem tudo seja explicável, é possível conseguir um razoável grau de sistematização e racionalização das questões ligadas a este problema.

A Figura 7 é uma síntese do que se procurou descrever e interpretar: novas reacções, novos riscos, novos mecanismos de defesa contra esses riscos que criam outros riscos, outros mecanismos de defesa e assim sucessivamente. É um processo que se repete "ad inifinitum" desde a origem da vida e que é a base da própria evolução, determinada pela sobrevivência dos mais resistentes e mais aptos.

Em cada época os riscos são diferentes e para os humanos de hoje, problemas como o cancro ou o simples envelhecimento são, provavelmente, questões ainda pendentes na actual fase evolutiva, resultantes da vida numa atmosfera oxigenada, ou talvez antes problemas em cuja resolução a Natureza não se interessou por não acarretarem, antes pelo contrário, risco importante para a preservação e melhoria da espécie.

Esta é, todavia, uma questão que pertence mais ao domínio da Filosofia que ao da Química e que, lógicamente, deixaremos para outros.

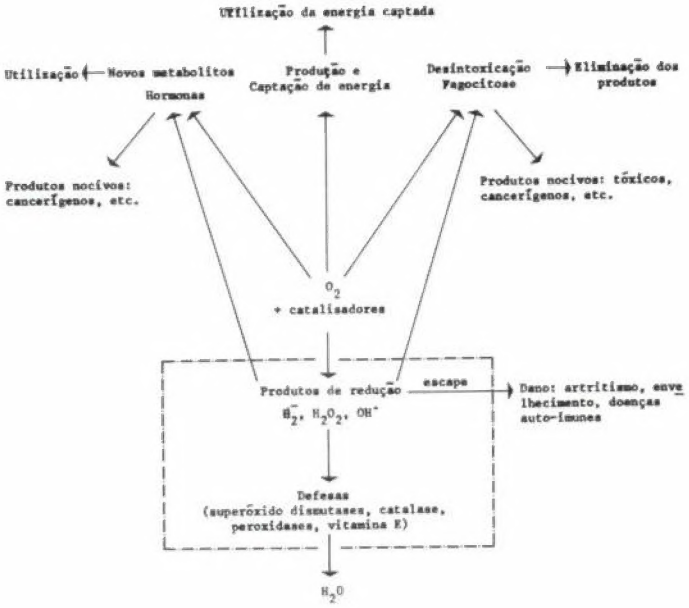



Fig. 7. Oxigénio em biologia - novas vantagens e novos riscos.

**REFERÊNCIAS:**


1. C. Ponnamperuma, Comunicação ao Encontro Anual da American Chemical Society, Washington, 1979, cf. Chem. Eng. News, Sept. 17, 1979, pg. 72.
2. D.H. Kenyon e G.D. Steinman, Biochemical Predestination, Mc GrawHill, N.Y., 1969
3. S.W. Fox e K. Dose, Molecular Evolution and The Evolution of Life, ed. Freeman, S. Francisco, 1972
4. H. Taube, J. Gen. Physol. **49**, 29 (1966)
5. G. Szapski, Ann. Rev. Phys. Chem. **22**, 171 (1971)
6. H.A.O. Hill in "New Trends in Bioinorganic Chemistry, ed. R.J.P. Williams e J.J.R. Fraústo da Silva, Academic Press, Londres, 1978, pg. 176
7. H. Kautsky e H. De Bruign, Naturwiss. **19**, 1043 (1931)
8. O. Raab, Z. Biol. **39**, 524 (1900)
9. S. Spitzer e R. Livingstone, Advanc. Rad. Biol. 3, 29 (1969)
10. S.J. Klebanoff, Seminars in Hematology. **12**, 117 (1975)
11. C.S. Foote, "Free Radicals in Biology", ed. W.A. Pryor, **2**, 85-124, Academic Press, N.Y. 1976
12. J.W. Hastings, Ann. Rev. Biochem. **37**, 597 (1968)
13. I. Fridovich, Science **201**, 875 (1978) e referências indicadas neste artigo
14. D.T. Sawyer, M.J. Gibian, M.M. Morrison e E.T. Seo, J.Am. Chem. Soc. **100**, 627 (1978)
15. J. Wilshire e D.T. Sawyer, Acc. Chem. Res. **12**, 105 (1979)
16. Y.A. Ilan, G. Szapski e D. Mesiel, Biochim. Biophys. Acta **430**, 209 (1976)
17. I. Haber e J. Weiss, Proc. R. Soc. London, Ser. A **47**, 332 (1934) (Ver também J.M. McCord e E.D. Day, FEBS Letters **86**, 139 (1978) para o caso de reacção catalisada por metais).
18. F. Lavalle, A.M. Michelson, L. Dimitrejevic, Biochem. Biophys. Res. Comm. **55**, 350 (1973)
19. J.M. McCord, Science **185**, 529 (1974)
20. A.M. Michelson e M.E. Buckinghan, Biochem. Biophys. Res. Comm. **58**, 1079 (1974)
21. E.W. Kellog III e I. Fridovich, J. Biol. Chem. **250**, 8812 (1975)
22. I. Fridovich, Acc. Chem. Res. **5**, 321 (1972)
23. I. Fridovich, Adv. in Enzymol. **41**, 35 (1974)
24. I. Fridovich in "Horizons in Biochemistry and Biophysics", ed. Addison-Wesley, N.Y. 1974, vol. 1, pg. 1-34 (1974)
25. I. Fridovich, Ann. Rev. Biochem. **44**, 147 (1975)
26. S.M. Rappoport e M. Muller in "Cellular and Molecular Biology of Erythrocytes", ed. por H. Yoshikawa e B.M. Rappoport, Univ. Park. Press, Baltimore 1974, pg. 167
27. B.C. Saunders, A.G. Holmes-Siedle, B.P. Stark, "Peroxidase", ed. Butterworth, Washington D.C., 1964
28. M.M. Morrison, J.L. Roberts e D.T. Sawyer, Inorg. Chem. **18**, 1971 (1979)
29. W.G. Hoekstra, Fed. Proc. **34**, 2083 (1975)
30. K.B. Mennander-Huber e W. Huber in "Superoxide and Superoxide Dismutases", ed. por A.M. Michelson, J.M. McCord e I. Fridovich, Academic Press, Londres, 1977, p. 537
31. A.M.C. Rapin e M.M. Burger, Adv. Cancer. Res. **20**, 1 (1974)
32. D. Harman: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **78**, 7124 (1981)
33. L. Pauling, "Vitamin C and the common cold", ed. Foundation for Nutritional Advancement, N.Y. 1985 (edição anterior Freeman, S. Francisco 1976).
34. F. Bossu, K.L. Chellapa e D.W. Margerum, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2195 (1977)
35. L. Que Jr., J. Chem. Ed. **62**, 938 (1985) e referências indicadas neste artigo.
36. W.P.J. Gaykema, W.G.J. Hol, J.M. Vereijken, N.M. Soeter, H.J. Ba e J.J. Beintema, Nature (London) **309**, 23 (1984)
37. G.V. Brudvig, T.H. Stevens e S.I. Chan, Biochemistry, **19**, 5275 (1980)
38. O. Hayashi in "Molecular Mechanisms of Oxygen Activation", Academic Press, N.Y., 1974
39. R.D. Jones, D.A. Summerville e F. Basolo, Chem. Rev. **79**, 139 (1979)
40. K.D. Magers, C.G. Smith, D.T. Sawyer, J. Am. Soc. **100**, 989 (1978)
41. C.A. McAuliffe, F. McCullough, H.Al-Khateeb, M.H. Jones, K. Minten, J. Chem. Soc., (Chem. Comm.), 736 (1979)
42. M.G. Simmons e L.J. Wilson, J. Chem. Soc. (Chem.Comm.), 634 (1978)
43. O.M. Latour, J.C. Marchon e M. Nakajima, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3974 (1979)
44. D.P. Wilshire e D.T. Sawyer, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3972 (1978)
45. S.K. Cheung, C.J. Grimes, J. Wong, C.A. Reed, J. Chem. Soc. **98**, 5028 (1976)
46. N. Ferrele, D.H. Dolphin, B.R. James, J. Am. Chem. Soc. **100**, 324 (1978)
47. G. Malmstrom, Ann. Rev. Biochem. **31**, 21-59 (1982)
48. R.J.P. Williams, in "The Enzymes of Biological Membranes", ed. A.N. Martonosi, Plenum Publ. Co, N.Y. 1985, pp. 71-109
49. G. Prota e R.H. Thomson, Endeavour, **355**, 32 (1976)
50. G.J. Mannering in "Fundamentals of drug metabolism", ed. B. La Du, H.G. Mandel e E.L. Way, Academic Press, Londres (1971)
51. M. Calvin, Rev. Pure. Appl. Chem. **15**, 1 (1965)
52. I. Willner, W.E. Ford, J.W. Otvos e M. Calvin e outros, J. Photochem. **17**, 195 (1981)
53. J.S. Richardson, K.A. Thomas, B.H. Rubin, D.C. Richardson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **72**, 1349 (1975)
54. R. Wever, H. Plat e E. De Boer: Rev. Port. Química, **27**, 169 (1985)